Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

180. BAND, 5. HEFT

MIT 7 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 8. MAI 1961)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J.F. BERGMANN · MÜNCHEN

1961

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J.F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J.F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zwanglos in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901; Fernschreibnummer 04-61723
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301; Fernschreibnummer 01-83319

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 180 **Inhaltsverzeichnis** Heft 5

Originalabhandlungen

Seite

Herlan, A., Zur Auswertung massenspektrometrischer Analysen bei Benutzung digitaler Rechenautomaten. Mit 1 Textabbildung 321

Jankovský, J., Komplexometrische Bestimmung des Calciums und Magnesiums in Manganerzen. Mit 2 Textabbildungen 330

Abd El Raheem, A. A., and M. M. Dokhana, Fast Navy 2R as Indicator for EDTA Titrations and its Application for Determination of Mercury in some Pharmaceutical Preparations 339

Ziegler, M., Die Trennung des Indiums von Aluminium durch Extraktion als Dibutylammoniumindiumsulfid 348

Ziegler, M., Die Extraktion des Bleis als Tributylammoniumjodoplumbat(II) . . . 351

Roth, H., Bestimmung der herbicid wirkenden α,α-Dichlorpropion- und α,α-Dichlorbuttersäure 353

Salaria, G. B. S., Separations Involving Sulphides. II. Separation of Platinum, Gold, Rhenium and Pentavalent Antimony from Zirconium 358

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für Gastechnik, Feuerungstechnik und Wasserchemie
der Technischen Hochschule Karlsruhe

Zur Auswertung massenspektrometrischer Analysen bei Benutzung digitaler Rechenautomaten

Von
ALBERT HERLAN

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 19. Dezember 1960)

Bei der quantitativen massenspektrometrischen Analyse von Gemischen, die aus Kohlenwasserstoffen und inerten Gasen bestehen, ist es bekanntlich notwendig, lineare Gleichungssysteme aufzulösen; z. B. bei einem n-komponentigen Gemisch einer bestimmten qualitativen Zusammensetzung, das System n-ter Ordnung:

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \ldots\ldots\ldots + a_{1n}x_n &= a_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \ldots\ldots\ldots + a_{2n}x_n &= a_2 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \ldots\ldots\ldots + a_{nn}x_n &= a_n \,. \end{aligned}$$

In Matrixschreibweise: $\mathfrak{A}_{n,n}\mathfrak{x}_n = \mathfrak{a}_n$.

Dabei ist:

a_{ik} Empfindlichkeit der k-ten Komponente bei der i-ten Masse;
a_i Empfindlichkeit des Gemisches bei der i-ten Masse;
x_k Konzentration der k-ten Komponente.

Die n Massen werden aus den insgesamt zur Verfügung stehenden, soweit als möglich, nach dem Prinzip ausgesucht, daß eine Komponente bei einer bestimmten Masse eine möglichst große Empfindlichkeit besitzt, die übrigen n-1 Komponenten eine möglichst kleine. Die Auflösung des Systems nach den Konzentrationen x_k erfolgt nach einem der üblichen Verfahren, z. B. nach dem Gaußschen Algorithmus oder über die inverse Matrix zu $\mathfrak{A}_{n,n}$.

Für jeden Analysentyp muß eine andere Matrix $\mathfrak{A}_{n,n}$ aufgestellt werden. Die Aufstellung dieser Matrizen verursacht für ein Massenspektrometerlaboratorium, das neben ausgesprochenen Routineanalysen überwiegend Analysen mit häufig wechselnder Zusammensetzung zu bearbeiten hat, eine nicht unerhebliche Arbeit; eine Arbeit, die bei einer Nacheichung des Massenspektrometers mehr oder weniger vollständig erneut getan werden muß.

Ein ähnlicher Arbeitsaufwand ist zur Durchführung einer Kontrollrechnung zu bewältigen, bei der man nach KIENITZ[1] folgendermaßen verfährt: Aus dem Massenspektrum des Gemisches stehen noch m Werte bei Massen zur Verfügung, die nicht zur Berechnung der Konzentrationen verwendet wurden. Für diese m Massen stellt man die Matrix der Empfindlichkeiten $\mathfrak{A}_{m,n}$ auf und berechnet das Produkt $\mathfrak{A}_{m,n}\mathfrak{x}_n$. Bei richtig angegebener qualitativer Zusammensetzung müssen die so berechneten Empfindlichkeiten innerhalb gewisser Fehlergrenzen mit den gemessenen Empfindlichkeiten bei den m „Kontrollmassen" übereinstimmen. Treten jedoch größere Abweichungen auf, so wird dadurch die Unrichtigkeit des qualitativen Ansatzes festgestellt. Darüber hinaus wird man in nicht zu kompliziert gelagerten Fällen je nach den Massenzahlen, bei denen sich bei der Kontrollrechnung durch Meßfehler nicht mehr entschuldbare Abweichungen zeigen, einen Hinweis erhalten, wie der ursprüngliche Ansatz abzuändern ist. Diese Variation der qualitativen Zusammensetzung und die anschließende Variation der Kontrollrechnung bringt allerdings eine erhebliche Rechenarbeit mit sich. Allein die Aufstellung zahlreicher Rechenmatrizen $\mathfrak{A}_{n,n}$ und $\mathfrak{A}_{m,n}$ erfordert wieder einen beträchtlichen Zeitaufwand; oft wird sich zudem die Auswertung einer Analyse verzögern, weil die notwendigen Rechenmatrizen noch nicht vorliegen. Stehen dann als Rechenmittel nur elektrische Bürorechenmaschinen zur Verfügung, so läßt sich dieser ganze Rechengang aus zeitlichen Gründen kaum noch durchführen.

Mit der in den letzten Jahren zunehmenden Verbreitung programmgesteuerter digitaler Rechenautomaten können jedoch in steigendem Maße Rechengeräte zum Einsatz gelangen, deren Vorzüge natürlich auch bei der Berechnung massenspektrometrischer Analysen recht beachtlich sind und nicht nur in der erhöhten Rechengeschwindigkeit bei der Auflösung des Gleichungssystems liegen. Im folgenden wird nun ein Verfahren beschrieben, wie man mit Hilfe digitaler Rechenautomaten die Aufstellung der verschiedenen bei der Auswertung von Analysen benötigten Matrizen rationell durchführen und damit die gesamte Auswertung beschleunigen kann.

Das Rechenverfahren

An Stelle der vielen Matrizen, die zur Konzentrationsberechnung von Gemischen verschiedener qualitativer Zusammensetzung notwendig sind, wird nur eine einzige Matrix $\mathfrak{A}_{n,n}$ aufgestellt und, zur Eingabe in den Rechenautomaten, auf Lochband geschrieben. Diese Matrix $\mathfrak{A}_{n,n}$ enthält, wie üblich, die Empfindlichkeitskoeffizienten von n Komponenten bei n zur Berechnung der Konzentrationen geeigneten Massen. Die Ordnung n von $\mathfrak{A}_{n,n}$ muß so groß sein, daß mit dieser Matrix die Konzentrationen der maximal auftretenden Anzahl von Komponenten berechnet werden können. Die Aufeinanderfolge der n Zeilen der Matrix wird so

gewählt, daß die Empfindlichkeit bei der für die k-te Substanz ausgesuchten Masse in der k-ten Zeile, d.h. also in der Hauptdiagonalen, steht.

Alle Matrizen $\mathfrak{B}_{r,r}$ für alle möglichen Kombinationen von $r < n$ der in der Matrix $\mathfrak{A}_{n,n}$ erfaßten n Komponenten entstehen nun durch Streichen bestimmter Spalten und Zeilen von $\mathfrak{A}_{n,n}$. Bei der gewählten Zeilenanordnung von $\mathfrak{A}_{n,n}$ ist für eine bestimmte derartige Kombination für die zu streichenden Spalten und Zeilen immer der Spaltenindex gleich dem Zeilenindex. Durch den Spaltenindex lassen sich also die zu streichenden Spalten und Zeilen einfach charakterisieren.

Dazu ein Beispiel:

In Tab. 1 ist eine Matrix $\mathfrak{A}_{n,n}$ für 7 Komponenten zusammengestellt. Die Matrixelemente sind die mit unserem Massenspektrometer gemessenen Empfindlichkeiten bei den angegebenen Massen und Substanzen.

In der Praxis wird man als Ausgangsmatrix $\mathfrak{A}_{n,n}$ eine Matrix höherer Ordnung wählen (vgl. S. 328); nur aus Platzgründen haben wir uns hier auf $n = 7$ beschränkt.

Tabelle 1. *Matrix $\mathfrak{A}_{n,n}$ für 7 Komponenten*

Zeile Nr.	Spalte Nr. / Komp. / Masse	1	2	3	4	5	6	7
		CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	n-C_4	i-C_4
1	16	11289	6	3	16	16	13	21
2	30	0	4380	3	326	0	172	30
3	26	0	3354	7091	900	813	770	336
4	29	0	3739	287	14648	15	7633	1101
5	39	0	0	0	2318	7634	1973	2887
6	58	0	0	0	0	0	2574	566
7	43	0	0	0	3982	263	19478	22054

Es seien nun die Konzentrationen eines Gemisches zu berechnen, das aus Äthan, Propan, n- und i-Butan besteht. Dazu muß folgende Matrix $\mathfrak{B}_{r,r}$ ($r = 4$) zusammengestellt werden:

$$\mathfrak{B}_{r,r} = \begin{pmatrix} 4380 & 326 & 172 & 30 \\ 3739 & 14648 & 7633 & 1101 \\ 0 & 0 & 2574 & 566 \\ 0 & 3982 & 19478 & 22054 \end{pmatrix}.$$

Wie man sieht entsteht $\mathfrak{B}_{r,r}$ aus $\mathfrak{A}_{n,n}$ durch Streichen von 3 Spalten und 3 Zeilen. Im einzelnen sind zu streichen die 1., 3. und 5. Spalte und die 1., 3. und 5. Zeile. Durch Angabe der Zahlen 3 (= insgesamt zu streichende Spalten bzw. Zeilen*), 1, 3, 5 ist also $\mathfrak{B}_{r,r}$ bezüglich $\mathfrak{A}_{n,n}$ charakterisiert. (Hätte man die Zeilen von $\mathfrak{A}_{n,n}$ nach zunehmenden Massenzahlen geordnet, so wären 2 solcher Zahlengruppen zur Charakterisierung erforderlich gewesen.)

Die Zusammenstellung der gerade benötigten Matrix $\mathfrak{B}_{r,r}$ wird nun erst in der Rechenmaschine mit Hilfe eines dazu entwickelten Matrizenumordnungsprogrammes vorgenommen. Vor Beginn der Umordnung müssen lediglich die die gewünschte Matrix $\mathfrak{B}_{r,r}$ charakterisierenden Zahlen auf bestimmte Speicherplätze eingegeben werden.

* Diese Angabe ist aus programmtechnischen Gründen erforderlich.

Nach dem gleichen Prinzip verfährt man bei einer Kontrollrechnung. Wie anfangs schon erwähnt, werden bei der Kontrollrechnung die mit den Konzentrationen berechneten Empfindlichkeiten mit den gemessenen Empfindlichkeiten bei einigen Massen verglichen, die nicht zur Konzentrationsberechnung herangezogen wurden. Diese Kontrollrechnung läßt sich in 2 Teile gliedern:

A. Kontrolle bei zur Konzentrationsberechnung weniger geeigneten Massen (bei „Kontrollmassen A").

B. Kontrolle bei Massen, deren Empfindlichkeiten zwar in der Matrix $\mathfrak{A}_{n,n}$ mit aufgenommen sind, die aber zur Konzentrationsberechnung nicht verwendet wurden („Kontrollmassen B").

Im Fall A. muß zunächst eine weitere Matrix $\mathfrak{A}_{m,n}$, die aus den Empfindlichkeitskoeffizienten der n Komponenten bei m Kontrollmassen A besteht, aufgestellt und auf Lochband übertragen werden. Im Einzelfall, für ein bestimmtes Gemisch aus r Komponenten also, ist dann zur Durchführung der Kontrollrechnung eine Matrix $\mathfrak{B}_{\overline{m},r}$ ($\overline{m} \leqq m$) zusammenzustellen, die aus $\mathfrak{A}_{m,n}$ entsteht:

a) durch Streichen derselben Spalten wie bei der Zusammensetzung von $\mathfrak{B}_{r,r}$ und

b) gegebenenfalls durch Streichen einiger Zeilen von $\mathfrak{A}_{m,n}$; denn nicht immer muß die Kontrollrechnung bei allen in $\mathfrak{A}_{m,n}$ erfaßten Massen durchgeführt werden.

Die Zusammensetzung von $\mathfrak{B}_{\overline{m},r}$ aus $\mathfrak{A}_{m,n}$ geschieht nun ebenfalls erst in dem Rechenautomaten mit Hilfe des Matrizenumordnungsprogrammes. Wieder müssen dazu auf bestimmte Speicherplätze Zahlen eingegeben werden, durch die die in diesem Fall zu streichenden Zeilen festgelegt sind.

Entsprechend dem Vorgehen bei der Zusammensetzung der Matrizen $\mathfrak{B}_{r,r}$ aus $\mathfrak{A}_{n,n}$ und der Matrizen $\mathfrak{B}_{\overline{m},r}$ aus $\mathfrak{A}_{m,n}$ können schließlich noch die zur Kontrolle B notwendigen Matrizen aus $\mathfrak{A}_{n,n}$ erhalten werden. Bei Kontrolle B ist es günstiger, die zu bringenden Zeilen anzugeben, doch kann wohl auf eine nähere Erläuterung dieses Falles verzichtet werden.

Zusammenfassend bietet das Verfahren folgende Vorteile:

1. Bei einer gegebenen Anzahl von Komponenten, die in allen möglichen Kombinationen in Gemischen vorkommen können, müssen zur Berechnung der Konzentrationen und zur anschließenden Kontrollrechnung nur zwei Matrizen, $\mathfrak{A}_{n,n}$ und $\mathfrak{A}_{m,n}$, von Hand zusammengestellt und auf Lochband übertragen werden. Die Aufstellung der den einzelnen Analysentypen angepaßten Matrizen ist sehr schnell durch die Angabe weniger, die betreffende Matrix charakterisierende Zahlen erledigt.

2. Bei einer Nacheichung des Massenspektrometers müssen nur die beiden Matrizen $\mathfrak{A}_{n,n}$ und $\mathfrak{A}_{m,n}$ korrigiert werden.

3. Die Benutzungszeit des Rechenautomaten wird verkleinert. (Die eigentliche Rechenzeit wird zwar durch die Matrizenumordnung etwas verlängert, die Eingabezeit jedoch erheblich verkürzt.)

Das Matrizenumordnungsprogramm

Bei der Auswertung von Analysen mit dem geschilderten Verfahren ist das Matrizenumordnungsprogramm — wenn man von dem Unterprogramm absieht, das die Auflösung des Gleichungssystems durchführt — der wesentlichste Teil des gesamten Rechenprogrammes. Die Aufstellung eines derartigen Umordnungsprogrammes bietet zwar keine

prinzipiellen Schwierigkeiten, verursacht aber doch einige Mühe. Das von uns entwickelte Programm wird im folgenden beschrieben.

Im Rechenautomaten seien die Elemente a_{ik} einer Matrix $\mathfrak{A}$ fortlaufend spaltenweise gespeichert. Das Umordnungsprogramm soll nun

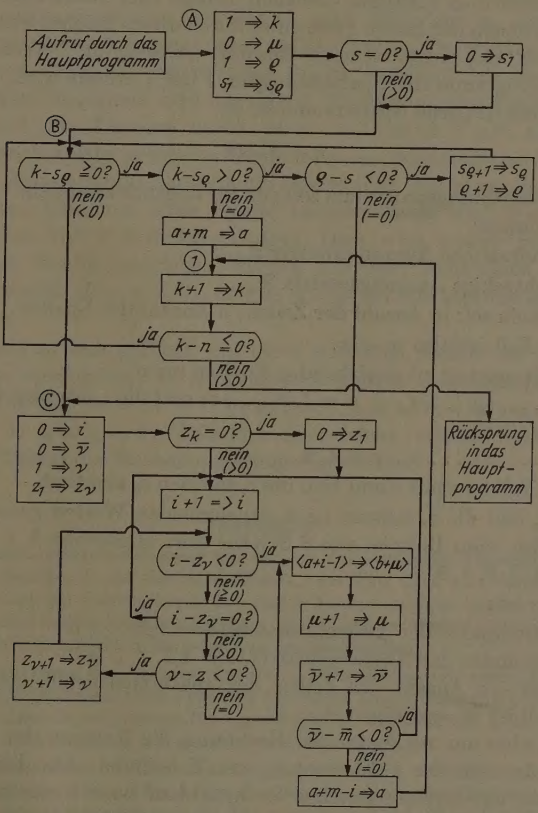


Abb. 1. Strukturdiagramm für das Matrizenumordnungsprogramm

die Elemente von $\mathfrak{A}$, die durch die Angabe der charakterisierenden Zahlen festgelegt sind, herausgreifen und zu der Matrix $\mathfrak{B}$ zusammenstellen. Die Elemente von $\mathfrak{B}$ sollen wieder fortlaufend spaltenweise gespeichert werden, aber nun auf andere Speicherplätze.

Abb. 1 zeigt den Ablauf der Rechenoperationen für das Matrizenumordnungsprogramm in einem „Strukturdiagramm". Die einzelnen Rechenoperationen folgen in der Richtung der die einzelnen Kästchen

verbindenden Pfeile aufeinander. Die abgerundeten Kästchen enthalten Bedingungen. Je nachdem eine dieser Bedingungen erfüllt ist oder nicht, wird einer der beiden von den abgerundeten Kästchen ausgehenden Rechenwege eingeschlagen.

Das Zeichen $\Rightarrow$ („Ergibt"-Zeichen) bringt zum Ausdruck, daß aus den Operationen der linken Seite einer durch dieses Zeichen verknüpften „Gleichung" das rechts stehende Resultat „sich ergibt"[2]. Wenn z.B. in unserem Programm die Spaltennummer k um 1 erhöht wird, so ergibt sich dadurch die neue Spaltennummer k:

$$k + 1 \Rightarrow k .$$

Das Umordnungsprogramm soll nun für folgende zwei Fälle verwendet werden können:

1. Quadratische Ausgangsmatrix $\mathfrak{A}_{n,n}$;

2. Rechteckige Ausgangsmatrix $\mathfrak{A}_{m,n}$.

Allgemein sei: m Anzahl der Zeilen; n Anzahl der Spalten.

Im 1. Fall ist also $m = n$.

Die s insgesamt zu streichenden Spalten seien

$s_1, s_2, \ldots, s_\varrho, \ldots, s_s, \quad \varrho = 1, 2, \ldots, s$; und die z insgesamt zu streichenden Zeilen

$z_1, z_2, \ldots, z_\nu, \ldots, z_z, \quad \nu = 1, 2, \ldots, z$.

Im 1. Fall ist z mit s und sind die z_ν mit den s_ϱ identisch.

Die s_ϱ und die z_ν müssen nach zunehmenden Werten geordnet vorliegen. Also beim Beispiel von S. 323 wie dort angegeben 3, 1, 3, 5 aber nicht z.B. 3, 3, 1, 5.

Weiter ist:

k Spaltenindex der Ausgangsmatrix, $k = 1,2, \ldots, n$

i Zeilenindex der Ausgangsmatrix, $i = 1,2, \ldots, m$;

$\overline{m} = m - z$ Anzahl der Zeilen der zusammenzustellenden Matrix (im 1. Fall ist $\overline{m} = r$ wegen $m = n$).

a ist, aber nur zu Beginn der Rechnung, die Nummer der Speicherzelle, in der sich das 1. Element a_{11} von $\mathfrak{A}$ befindet. Aus diesem a ergeben sich mit fortschreitendem Rechenablauf neue a durch Addition von m $(a + m \Rightarrow a)$ oder $m - i$ $(a + m - i \Rightarrow a)$, so daß an der Stelle ① im Programmteil B der Abb. 1 a immer die Speichernummer des 1. Elementes *der* Spalte von $\mathfrak{A}$ bedeutet, die anschließend den Abfragen des Teiles B unterworfen wird.

b ist, während des ganzen Rechenablaufs, die Adresse des 1. Elementes b_{11} von $\mathfrak{B}$;

μ zählt die Speicher ab b, in die $\mathfrak{B}$ hineingespeichert wird;

$\bar{\nu}$ zählt ab, wieviel Elemente einer nichtzustreichenden Spalte bereits umgespeichert sind.

Bei Aufruf des Programmes müssen die Werte n, m, $\overline{m}$, a, b und die Zahlengruppen der s_ϱ mit s und der z_ν mit z auf bestimmten Speicherplätzen bereitstehen. Nach dem einmaligen Durchlaufen des Teiles A, der nur einige Anfangswerte festsetzt, wird im Teil B eine Spalte nach der anderen geprüft, ob sie beibehalten oder gestrichen werden soll; die Prüfung beginnt bei der 1. Spalte ($k = 1$). Bei nicht zu streichenden Spalten springt das Programm über auf den Teil C. Hier wird ein Element nach dem anderen der betreffenden Spalte abgefragt, ob es für $\mathfrak{B}$ gebraucht wird (begonnen wird mit dem 1. Element a_{1k} der Spalte). Wenn ja, so wird das Element durch $\langle a + i - 1\rangle \Rightarrow \langle b + \mu\rangle$* auf seinen neuen Speicherplatz gebracht. Wenn nein, so wiederholt sich die Abfrage mit dem nächsten Element der Spalte usw. Nachdem alle in Frage kommenden Elemente einer Spalte umgespeichert sind ($\bar{\nu} - \overline{m} = 0$), wird in den Teil B zurückgesprungen. Dort wird wieder geprüft, ob die nächste Spalte gestrichen werden soll usw. Schließlich sind alle Spalten geprüft ($k - n > 0$), und es erfolgt der Rücksprung ins Hauptprogramm.

Es hätte zu weit geführt, auf jeden einzelnen Schritt des Strukturdiagramms einzugehen. An Hand eines einfachen Zahlenbeispiels, etwa dem der S. 323 ($n = m = 7$; $s \equiv z = 3$; $\overline{m} = r = 4$; $z_1 \equiv s_1 = 1$; $z_2 \equiv s_2 = 3$; $z_3 \equiv s_3 = 5$), läßt sich aber leicht vollständige Klarheit über den Ablauf der Rechenoperationen gewinnen.

Apparatur

Als Massenspektrometer stand uns ein von der Deutschen Forschungsgemeinschaft überlassenes Gerät der Atlas-Werke vom Typ CH3 zur Verfügung. Die Anzeige erfolgt bei diesem Gerät mit einem Kompensationsschreiber mit automatischer Empfindlichkeitsumschaltung; die einzelnen Peaks müssen auf dem Registrierstreifen mit einem Maßstab ausgemessen werden.

Die Auswertung der Analysen konnte im wesentlichen mit einem programmgesteuerten Digitalrechner des Typs Z22 der Firma Zuse durchgeführt werden. Die Rechenmaschine ist im Institut für angewandte Mathematik der T. H. Karlsruhe aufgestellt und konnte von uns stundenweise benutzt werden.

Die Z22 ist eine mittelschnelle Maschine mit einem durchschnittlichen Zeitbedarf von 70 msec für eine der 4 Grundrechenoperationen. Zur direkten Auflösung eines Gleichungssystems benötigt die Z22 etwa 30 sec bei 5, 90 sec bei 10 und 8 min bei 20 Unbekannten. Die Eingabe erfolgt mit Lochbändern, die Ergebnisse werden ausgedruckt.

Zum Vergleich seien noch die für die Matrizenumordnung erforderlichen Zeiten angegeben: Aus eine Matrix $\mathfrak{A}_{n,n}$ für 28 Komponenten werden die Matrizen $\mathfrak{B}_{r,r}$ in etwa 6 sec für 5, in 10 sec für 10, und in 25 sec für 20 Komponenten zusammengesetzt.

---

* Das Zeichen $\langle\rangle$ bedeutet den Inhalt der Speicherzelle, deren Nummer innerhalb des Zeichens steht. $\langle a + i - 1\rangle \Rightarrow \langle b + \mu\rangle$ heißt also: der Inhalt der Speicherzelle Nr. $(a + i - 1)$ ergibt den Inhalt der Speicherzelle Nr. $(b + \mu)$.

Arbeitsweise und Beispiele

Nach Aufnahme und Ausmessung eines Probenspektrums werden die Meßwerte nebst einigen weiteren Daten (z. B. Einlaßdruck) auf Lochband übertragen.

Zur Berechnung der Ergebnisse muß in den Rechenautomaten eingegeben werden:

1. Für alle Analysentypen gemeinsam das Band des Rechenprogramms (das unter anderem das Matrizenumordnungsprogramm als Unterprogramm enthält), und das Band mit den Matrizen $\mathfrak{A}_{n,n}$ und $\mathfrak{A}_{m,n}$.

2. Für jede einzelne Analyse zusätzlich das Band mit den Meßwerten der Probe und die kurzen Bänder mit den Zahlen, die die gerade erforderlichen Rechenmatrizen charakterisieren.

Als Matrix $\mathfrak{A}_{n,n}$ stellten wir eine Matrix auf, die in der angegebenen Reihenfolge die Empfindlichkeiten folgender 28 Komponenten enthielt:

Tabelle 2

	Komponente	benutzte Masse		Komponente	benutzte Masse
1.	Wasserstoff	2	15.	n-Butan	58
2.	Stickstoff	28	16.	i-Butan	43
3.	Sauerstoff	32	17.	Butene	56
4.	Argon	40	18.	Butadien-1,3	54
5.	Kohlenmonoxyd	12	19.	n-Pentan	72
6.	Kohlendioxyd	44	20.	i-Pentan	42
7.	Methan	16	21.	neo-Pentan	57
8.	Äthan	30	22.	Penten-1	55
9.	Äthylen	26	23.	übrige Pentene	70
10.	Acetylen	25	24.	n-Hexan	86
11.	Propan	29	25.	Benzol	78
12.	Propylen	39	26.	Toluol	92
13.	Propadien	20	27.	Äthylbenzol	91
14.	Propin	19	28.	Xylole	106

Für die benutzten Massenzahlen kann in einem Gemisch, das alle 28 Komponenten enthält, kaum eine günstigere Wahl getroffen werden. Bei Gemischen mit weniger Komponenten ist aber in einigen Fällen die Benutzung einer anderen als der ursprünglich vorgesehenen Masse vorzuziehen. Der wichtigste und relativ häufigste Fall ist die Anwesenheit von n- und i-Pentan bei Abwesenheit von Neopentan. Hier wird die Masse 57 frei, die jetzt zweckmäßig zur Bestimmung von i-Pentan herangezogen wird. Dieser Spezialfall (und eventuell andere) kann ohne Schwierigkeit in das Rechenprogramm mit eingebaut werden.

Als Kontrollmassen A wählten wir die 7 Massen 15, 27, 38, 41, 71, 77 und 105. In der Matrix $\mathfrak{A}_{m,n}$ waren also dann die Empfindlichkeiten der 28 Komponenten bei diesen 7 Massen zusammengestellt.

Nachstehend wird das Ergebnisblatt einer Analyse gezeigt, wie es von der Rechenmaschine geliefert wird. In den Spalten unter IONENSTROM steht das Ergebnis der Kontrollrechnung, die bei den Massen der 1. Spalte durchgeführt wurde. In der 2. Spalte sind die gemessenen Peakhöhen angegeben, die auf normalen Einlaßdruck und auf Millimeter des empfindlichsten Schreiberbereiches

bezogen sind. In der 3. Spalte stehen die mittels der Konzentrationen rückgerechneten Werte. In der 4. Spalte wurde schließlich noch die durch

$$\frac{\text{GEMESSEN} - \text{BERECHNET}}{\text{GEMESSEN}} \cdot 100\%$$

definierte relative Abweichung aufgenommen. Bei der Beurteilung des Ergebnisses der Kontrollrechnung wird aber neben der relativen auch die absolute Abweichung (in Millimeter) herangezogen, die durch Differenzbildung der 2. und 3. Spalte leicht überschaubar ist und daher nicht mit ausgedruckt wird.

SUMME ist die berechnete Summe der Partialdrucke, FAKTOR der Wert zur Normierung der Summe auf 100%, DRUCKFAKTOR das Verhältnis Einlaßdruck zu Normaldruck.

Das Ausdrucken der in Molprozent erhaltenen Konzentrationen mit drei Stellen nach dem Komma soll natürlich nicht eine entsprechend große Analysengenauigkeit bedeuten, sondern wurde nur wegen einzelner Komponenten mit sehr kleiner Konzentration vorgenommen.

Im nachstehenden Analysenbeispiel war die daraus ersichtliche qualitative Zusammensetzung gegeben. (Aus den gespeicherten n Namen der Komponenten zu $\mathfrak{A}_{n,n}$ werden durch ein weiteres Unterprogramm die r Namen zu $\mathfrak{B}_{r,r}$ ebenfalls mit Hilfe der $\mathfrak{B}_{r,r}$ charakterisierenden Zahlen herausgesucht.) Vermutet wurde aber außerdem die Anwesenheit von N_2 und O_2. Neben der Kontrolle A bei den Massen 15, 27, 38 und 41 wurde deshalb noch die Kontrolle B bei den Massen 28 und 32 durchgeführt. Bei den Kontrollmassen A war die Übereinstimmung der gemessenen mit den berechneten Werten gut. Bei den Massen 28 und 32 wurde durch das Ergebnis der Kontrollrechnung die Anwesenheit von N_2 und O_2 sichergestellt. Die endgültige Auswertung wurde daher mit einer um N_2 und O_2 erweiterten Matrix $\mathfrak{B}_{r,r}$ vorgenommen; Kontrolle A wurde beibehalten, Kontrolle B auf Masse 28 und 32 konnte nun übergangen werden. (Das entsprechende Analysenblatt ist in dieser Arbeit nicht mit aufgenommen.)

MATRIX 1/1 24. JUNI 1960 SPEKTRUM 53 ANALYSE 58
10/4/1

IONENSTROM

MASSE	GEMESSEN	BERECHNET	ABWEICHUNG %
15	696,14	700,33	— 0,60
27	349,38	350,89	— 0,43
38	39,85	37,35	6,27
41	320,53	318,15	0,74
28	987,21	571,68	42,09
32	2,52	0,03	98,73

SUMME 96,105 FAKTOR 1,040 DRUCKFAKTOR 0,923

SUMME = 100%:

85,094	WASSERSTOFF	0,179	N-BUTAN
7,713	METHAN	1,075	BUTENE
1,455	AETHAN	0,588	BUTADIEN
2,181	AETHYLEN	0,526	BENZOL
0,069	PROPAN	0,051	TOLUOL
1,334	PROPYLEN		

Analysenbeispiel

Zur Charakterisierung der Matrizen mußten für das gezeigte Beispiel folgende Zahlengruppen zusammengestellt werden:

Für $\mathfrak{B}_{r,r}$: 17 (= Anzahl der insgesamt von $\mathfrak{A}_{n,n}$ zu streichenden Spalten bzw. Zeilen*), 2, 3, 4, 5, 6, 10, 13, 14, 16, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 27, 28.

Für $\mathfrak{B}_{\overline{m},r}$ (Kontrolle A): 3 (= Anzahl der insgesamt von $\mathfrak{A}_{m,n}$ zu streichenden Zeilen*), 5, 6, 7.

Für Kontrolle B: 2 (= Anzahl der insgesamt von $\mathfrak{A}_{n,n}$ zu bringenden Zeilen*), 2, 3.

Zur endgültigen Auswertung des Beispiels:

Für $\mathfrak{B}_{r,r}$: 15*, 4, 5, 6, 10, 13, 14, 16, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 27, 28.

Für Kontrolle A: 3*, 5, 6, 7. Für Kontrolle B: 0*.

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren angegeben, das eine schnelle Aufstellung der zur Auswertung massenspektrometrischer Analysen benötigten Matrizen ermöglicht. Das Verfahren ist nur in digitalen Rechenmaschinen anwendbar.

Literatur

[1] KIENITZ, H.: Diese Z. **164**, 80 (1958). — [2] THÜRING, B.: Methoden der Programmierung I (1957).

Diplomphysiker A. HERLAN, Institut für Gastechnik, Feuerungstechnik und Wasserchemie, Karlsruhe, Schlachthausstraße 3

Aus dem Institut für Erzforschung, Prag, Tschechoslowakei

Komplexometrische Bestimmung des Calciums und Magnesiums in Manganerzen

Von

JOSEF JANKOVSKÝ

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 9. Januar 1961)

Der komplexometrischen Bestimmung des Calciums und Magnesiums hat man in der Literatur bereits große Aufmerksamkeit gewidmet. Es ist eine Reihe Verfahren[17] zur Bestimmung dieser Elemente entwickelt worden, wobei gewöhnlich in einem Aliquot die Summe beider Elemente, in einem zweiten das Calcium allein bestimmt wird. Die Titration der Summe erfolgt in ammoniakalischer Lösung unter Zusatz von SCHWARZENBACHS Pufferlösung, das Calcium wird titrimetrisch in alkalischem Milieu bestimmt, in dem Magnesium nicht reagiert.

---

* Vgl. Fußnote S. 323.

Bei der Analyse anorganischer Materialien ist es meist notwendig, die Mehrzahl der Begleitelemente, welche die Bestimmung störend beeinflussen, zu beseitigen oder auf geeignete Weise zu maskieren. Ein häufig vorkommendes Element, dessen Abtrennung oder Maskierung die größten Schwierigkeiten bereitet, ist das Mangan. In letzter Zeit gelang es zwar, größere Manganmengen nach vorangehender Oxydation mit Cyanid zu maskieren[13]; auf diese Weise kann aber nur die Summe von Ca + Mg bestimmt werden. Die Maskierung des Mangans mit Triäthanolamin[15] bei der komplexometrischen Bestimmung des Calciums neben Magnesium kann nur bei kleinen Manganmengen verwendet werden. Zur Abtrennung des Mangans vor der komplexometrischen Bestimmung sind in der Literatur mehrere Verfahren beschrieben worden. Ein Ionenaustauschverfahren beruht auf der selektiven Elution mit einer ÄDTA-Lösung bei verschiedenen p_H-Werten, wobei aus dem Kationenaustauscher zuerst das Mangan und dann erst Calcium und Magnesium gemeinsam eluiert werden[14]. Viel häufiger werden die Fällungsverfahren angewendet, von denen vor allem die Fällung als Mangan(II)-sulfid[8,9] sowie die Fällung als Mangan(IV)-oxyd mit Hilfe verschiedener Oxydationsmittel[4,19] zu erwähnen sind.

Ein bisher nur für kleine Manganmengen geeignetes Verfahren beruht auf der Fällung mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat und der nachfolgenden Extraktion des Niederschlags mit organischen Lösungsmitteln. Das Verfahren findet Anwendung bei der Analyse von Wässern[6], Pflanzenmaterialien[7], Bodenarten[10], Gesteinen[12] und Schlacken[11].

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Übertragung dieses Verfahrens auf größere Manganmengen (50—100 mg) und der Ermittlung der dafür erforderlichen Bedingungen. Das Trennungsverfahren kann nun auch zur Analyse des Calciums und Magnesiums in Manganerzen dienen.

Experimentelles

Reagentien und Lösungen

Natriumhydrogencarbonat wird als festes Präparat sowie als gesätt. wäßrige Lösung (90 g/l) angewendet.

Natriumacetatlösung. Man löst 300 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ in dest. Wasser und füllt zu 1 l auf.

Ammoniakalische Pufferlösung p_H 9. Man löst 54 g NH_4Cl in dest. Wasser, versetzt mit 35 ml konz. Ammoniaklösung (25%ig) und füllt zu 1 l auf.

5 m Ammoniumhydroxydlösung. Man verdünnt 350 ml konz. Ammoniumhydroxydlösung (25%) mit dest. Wasser zu 1 l.

10%ige Natriumhydroxydlösung. Man löst 50 g NaOH in CO_2-freiem dest. Wasser, füllt auf 500 ml auf und bewahrt die Lösung in einer mit einem Gummistöpsel verschlossenen Reagensflasche auf.

0,05 m ÄDTA-Maßlösung. 37,22 g des Dinatriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure werden in dest. Wasser gelöst und zu 2 l aufgefüllt. Die Titerstellung der Lösung erfolgt gegen Reinstzink in ammoniakalischer Pufferlösung nach Schwarzenbach gegen Eriochromschwarz T als Indicator.

Natriumdiäthyldithiocarbaminat, $(C_2H_5)_2NCS_2Na \cdot 3H_2O$. Man löst das käufliche Präparat kurz vor Gebrauch in wenig dest. Wasser und filtriert die Lösung direkt in die Reaktionslösung. Im weiteren wird das Natriumdiäthyldithiocarbaminat als Na · DDTC oder als DDTC bezeichnet.

Eriochromschwarz T. Man mischt 0,1 g Indicator in einer Reibschale mit 10 g NaCl.

Fluorexon. Man mischt 0,1 g in einer Reibschale mit 10 g NaCl.

Chloroform. Man reinigt das käufliche Produkt durch Destillation (KP 61,5° C).

Acetessigsäureäthylester. Man redestilliert langsam das käufliche Produkt und verwendet die zwischen 170 und 181° C siedende Fraktion (KP 180—181° C).

Acetessigsäureäthylesterlösung. Man verdünnt 30 ml des gereinigten Produktes mit Chloroform zu 1 l.

Methanol. Das Präparat darf kein Kupfer enthalten. Davon kann man sich leicht durch Zugabe von DDTC überzeugen.

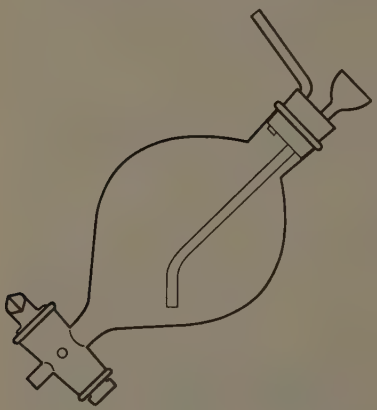


Abb. 1. Scheidetrichter für die Fällung des Mangans mit DDTC

Alle verwendeten Reagentien waren Produkte der Fa. Lachema, Brünn, und waren, mit Ausnahme des Chloroforms und Acetessigsäureäthylesters, p.a.-Präparate. Zur Bereitung aller Lösungen sowie bei allen weiteren Versuchen wurde dest. Wasser verwendet, das keine Metalle enthielt. Ein Zusatz von etwas Eriochromschwarz T und ammoniakalischer Pufferlösung nach SCHWARZENBACH färbte die Lösung hellblau.

Die Bedingungen für die Bildung des Mn-DDTC-Komplexes

Da die Stabilität des Komplexes des Mangans mit DDTC, der bei p_H 6—9 quantitativ extrahierbar ist[2], bei höheren p_H-Werten größer ist[5], ebenso wie die des Reagenses selbst[1], wurde das Mangan in Gegenwart einer ammoniakalischen Pufferlösung (p_H 9) gefällt und auch extrahiert.

Das mit DDTC komplex gebundene Mangan ist dreiwertig und entsteht nach folgender Gleichung:

$$4\,Mn^{2+} + 12\,Na \cdot DDTC + O_2 + 2\,H_2O = 4\,Mn(DDTC)_3 + 12\,Na^+ + 4\,OH^- \qquad (1)$$

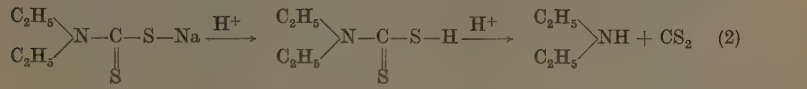
Wie man aus der Gleichung entnimmt, ist es notwendig, das Mangan zu oxydieren. Bei kleinen Manganmengen erfolgt dies glatt durch den Luftsauerstoff[3] während des Schüttelns bei der Extraktion. Bei der Fällung größerer Manganmengen ist jedoch diese Oxydation unzureichend, aus diesem Grunde führten wir Versuche mit verschiedenen schwachen Oxydationsmitteln durch, die jedoch auch zur Oxydation des Reagenses

selbst führten. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn durch die Lösung, die einen Überschuß des Reagenses enthielt, Luft durchgesaugt wurde.

Die Oxydation wurde direkt in einem Scheidetrichter durchgeführt, der mit einem mit 2 Glasröhrchen versehenen Gummistöpsel verschlossen war (siehe Abb. 1). Das kürzere Röhrchen wurde an eine Wasserluftpumpe angeschlossen. Der Scheidetrichter wurde schräg in einem Stativ befestigt, um mechanische Verluste durch Spritzen beim Durchsaugen von Luft zu vermeiden. Zur vollständigen Oxydation von 50 mg Mangan genügte es, für die Dauer von 10—15 min Luft durchzusaugen (für 100 mg Mangan genügen 20—30 min). Nach der Abscheidung von $Mn(DDTC)_3$ und dem Lösen des Gummistöpsels wurde das längere Glasröhrchen auch mit dem Lösungsmittel durchgespült. Zu diesem Zwecke war das Röhrchen am oberen Ende trichterförmig erweitert.

Der Einfluß der Reagensmenge

Die wäßrige Lösung des Reagenses zersetzt sich nach folgender Gleichung:



(2)

und zwar um so schneller, je niedriger der p_H-Wert der Lösung ist. Für die Halbwertszeit der Zersetzung führt Bode[1] folgende Zahlen an:

p_H-Wert	Halbwertszeit
6	51 min
7	8,3 Std
8	3,5 Tage
9	35 Tage

Neben dieser Zersetzung wurde bei wäßrigen Lösungen auch eine Abscheidung unlöslicher Oxydationsprodukte des Reagenses beobachtet. Da das käufliche Produkt selbst einen solchen unlöslichen Rückstand aufwies, wurde für die weiteren Untersuchungen zur Ermittlung der nötigen Reagensmenge das Präparat wie folgt gereinigt:

100 g Natriumdiäthyldithiocarbaminat wurden zu 50 ml Methanol gegeben, die Flüssigkeit wurde zum Kochen erhitzt und sofort unter Verwendung einer Einrichtung für die Filtration heißer Lösungen unter intensivem Rühren in ein Becherglas filtriert, das 350 ml Äthyläther enthielt. Nach dem Abkühlen des Filtrats in kaltem Wasser wurden die abgeschiedenen Kristalle über eine größere Glasfritte (G 2) abgesaugt und mit etwa 100 ml Äthyläther gewaschen. Das gewonnene Präparat wurde zwischen 2 Bogen Filterpapier an der Luft getrocknet.

Um die notwendige Reagensmenge zu ermitteln, gab man in einen Scheidetrichter 200 ml einer Lösung, die 50 mg Mangan enthielten, fügte eine ammoniakalische Pufferlösung zu und versetzte mit je um 50 mg gesteigerten Mengen der frisch bereiteten wäßrigen Reagenslösung.

Durch die so erhaltenen Lösungen wurde 10 min lang Luft durchgesaugt. Der entstandene Niederschlag wurde so lange mit einem Gemisch von Acetessigsäureäthylester und Chloroform extrahiert, bis die organische Schicht farblos war. Nach Zusatz von weiterem DDTC und Schütteln wurde beobachtet, ob sich der Extrakt noch rosa färbte. Es ergab sich, daß für 50 mg Mangan 0,80 g DDTC genügen, was nach der stöchiometrischen Berechnung nach Gl. 1 einen 30%igen Überschuß an DDTC (Trihydrat) darstellt. Bei allen weiteren Versuchen wurden stets 0,2 g des käuflichen Präparates für je 10 mg Mangan verwendet.

Extraktion des $Mn(DDTC)_3$-Komplexes

Für die Extraktion von $Mn(DDTC)_3$ sind verschiedene organische Lösungsmittel, wie z. B. Isoamylalkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und andere vorgeschlagen worden, die jedoch für größere Manganmengen wenig wirksam sind. Bei Vorversuchen beobachteten wir, daß die übliche Extraktion mit Chloroform durch Zusatz von Acetessigsäureäthylester wesentlich verbessert werden kann.

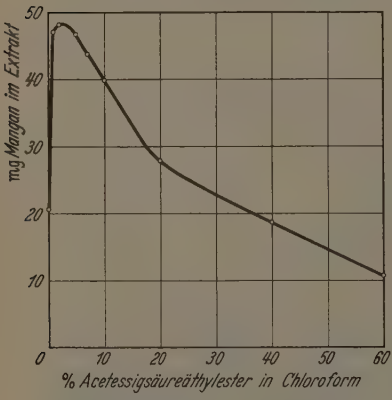


Abb. 2. Extrahierbarkeit des Mangans in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Extraktionslösung

Um die optimale Zusammensetzung des Gemisches von Acetessigsäureäthylester und Chloroform für die Extraktion von $Mn(DDTC)_3$ festzustellen, fällten wir 50 mg Mangan aus ungefähr 200 ml Lösung mit DDTC und extrahierten den entstandenen Niederschlag 2 min lang bei 21° C mit verschiedenen Verhältnissen der Lösungsmittelvolumina. Das Gesamtvolumen beider Lösungsmittel betrug 10 bzw. 20 ml, um nach der Extraktion einen Teil des Niederschlags ungelöst zu lassen. Der Extrakt wurde nach 10 min unter Druck über eine Glasfritte (G 4) in ein Becherglas filtriert und auf dem Sandbad zur Trockene abgedampft. Der Trockenrückstand wurde mit konz. Salpetersäure und Perchlorsäure mineralisiert und fast bis zur Trockne abgeraucht; die abgeschiedenen Kristalle wurden in dest. Wasser gelöst. Zu der erhaltenen Lösung wurden etwas Ascorbinsäure, Triäthanolaminhydrochlorid und eine ammoniakalische Pufferlösung nach SCHWARZENBACH (p_H 10) hinzugefügt, der Mangangehalt wurde durch direkte Titration mit 0,05 m ÄDTA-Lösung ermittelt[18]. Die mit je 10 ml des Gemisches extrahierte Manganmenge ist in Abb. 2 gegen die Zusammensetzung des Gemisches

aufgetragen. Wie ersichtlich, verbessert bereits ein geringer Zusatz von Acetessigsäureäthylester wesentlich die Extraktion des Mangans. Ein Zusatz von 1—5% von Acetessigsäureäthylester zu Chloroform gibt einen Extrakt, dessen Mangangehalt sich nicht wesentlich ändert. Mit weiter steigender Acetessigsäureäthylesterkonzentration sinkt die Konzentration des Mangans im Extrakt wieder. Dies dürfte auf die große Löslichkeit des Acetessigsäureäthylesters in Wasser zurückzuführen sein (12,5% bei 16° C). Bei allen weiteren Versuchen wurde zur Extraktion eine 3%ige Lösung von Acetessigsäureäthylester in Chloroform verwendet.

Trennung des Mangans von Calcium und Magnesium

Die Fällung und die Extraktion des Mangans wurden dann auch in Gegenwart von Calcium und Magnesium durchgeführt, deren Gehalt

Tabelle 1. *Komplexometrische Bestimmung des Calciums und Magnesiums nach der Abtrennung des Mangans durch Extraktion*

Gegeben			Gefunden	
mg Mn	mg Ca	mg Mg	mg Ca	mg Mg
50	10	—	10,05	—
50	10	—	9,93	—
50	10	—	10,00	—
50	10	—	9,96	—
50	10	—	10,11	—
50	—	10	—	9,97
50	—	10	—	10,00
50	—	10	—	9,89
50	—	10	—	10,10
50	—	10	—	9,92
100	10	—	9,92	—
100	10	—	10,03	—
100	—	10	—	10,07
100	—	10	—	9,94

komplexometrisch bestimmt wurde. Einige dieser Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt, aus der man erkennt, daß die Trennung quantitativ ist.

Die Analyse von Manganerzen

Nach Aufschluß der Erze mit Säuren wurde die Kieselsäure mit Flußsäure abgeraucht und der Rückstand mit Kaliumpyrosulfat geschmolzen.

Zur Abscheidung der Sesquioxyde und des Phosphors diente das hydrolytische Acetatverfahren. Diesem wurde vor der üblichen Fällung der Sesquioxyde mit Ammoniumhydroxyd in Gegenwart von Ammoniumsalzen der Vorzug gegeben, da ein Überschuß an Ammoniumsalzen

bei der Titration gegen Eriochromschwarz T nach Literaturangaben[16] und eigenen Versuchen einen schleppenden Farbumschlag zur Folge hat, während Natriumsalze praktisch ohne Einfluß sind. Um Ammoniumionen auszuschließen, wurden zur Neutralisation der sauren Lösung und zur Hydrolyse selbst nur Natriumsalze ($NaHCO_3$, CH_3COONa) verwendet.

Arbeitsvorschrift

Man wägt 0,5 g der zerriebenen (200 mesh) und bei 105° C getrockneten Probe in ein Becherglas, bedeckt mit einem Uhrglas und schließt mit 10 ml konz. Salzsäure unter späterem Zusatz von 2 ml Salpetersäure auf dem Sandbad auf. Nach Abspülen des Uhrglases raucht man bis zur Trockne ab, befeuchtet den Rückstand mit etwa 5 ml konz. Salzsäure und raucht erneut zur Trockene ab. Man nimmt den Trockenrückstand mit 5 ml konz. Salzsäure und etwa 50 ml kochendem Wasser auf, filtriert die Lösung über ein dichtes Filter (Schl. & Sch., Blauband) in ein 400 ml-Becherglas, wäscht den unlöslichen Rückstand mit 3%iger Salzsäure, zuletzt mit Wasser und dampft das Filtrat auf dem Sandbad auf ein kleines Volumen ein. Das Filter mit dem unlöslichen Rückstand wird in einer Platinschale verascht und die Kieselsäure mit Flußsäure—Schwefelsäure abgeraucht. Man glüht den Rückstand und schmelzt mit möglichst wenig Kaliumpyrosulfat. Den Schmelzkuchen löst man direkt im Filtrat und filtriert, wenn nötig ($BaSO_4$), erneut über ein dichtes Filter.

Nun dampft man die Lösung auf ungefähr 50 ml ein, kühlt ab, und neutralisiert mit kleinen Gaben von festem Natriumhydrogencarbonat, bis sich die Lösung gelbbraun trübt oder ein Niederschlag ausfällt. Nun klärt man die Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure (1:1) und neutralisiert anschließend mit einer gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung, bis die Färbung von Eisen(III)-chlorid dunkler wird, die Lösung aber schwach sauer bleibt. Dann versetzt man die Lösung sofort mit 10 ml einer 30%igen Natriumacetatlösung, verdünnt mit kochendem Wasser auf etwa 400 ml, beläßt bis zum Zusammenballen des Niederschlages auf dem Sandbad, entfernt dann vom Sandbad, läßt den Niederschlag absitzen, filtriert heiß über ein Filter mittlerer Dichte (Schl. & Sch., Weißband) in einen 500 ml-Meßkolben und wäscht den Niederschlag mit einer heißen 1%igen Natriumacetatlösung. Nach Abkühlung füllt man das Filtrat im Meßkolben mit Wasser bis zur Marke auf.

Man versetzt eine aliquoten Teil von 200 ml (0,2 g Einwaage) in einem 500 ml-Scheidetrichter mit 10 ml ammoniakalischer Pufferlösung und einer frisch bereiteten, filtrierten DDTC-Lösung (0,2 g für je 10 mg Mangan) und saugt (je nach dem Mn-Gehalt) 10—30 min lang Luft durch die Flüssigkeit. Nun extrahiert man 1 min lang mit 50 ml 3%iger Acetessigsäureäthylesterlösung in Chloroform. Nach der Trennung der Schichten, die eine kreisende Bewegung erleichtert, läßt man die organische Phase ab und wiederholt die Extraktion 2—3mal mit je 10 ml reinem Chloroform, bis die organische Phase farblos ist.

Die wäßrige Phase überführt man in ein 400 ml-Becherglas, gibt 10 ml 5 n Ammoniumhydroxydlösung zu und erwärmt auf ungefähr 50° C. Um eine klare Lösung zu erhalten, kann etwas Methanol zugesetzt werden. Dann titriert man mit 0,05 m ÄDTA-Lösung gegen Eriochromschwarz T von Weinrot nach Hellblau und bestimmt so die Summe von Calcium und Magnesium.

Um das Calcium allein zu bestimmen, versetzt man nach der Abtrennung des Mangans die wäßrige Phase mit 15—20 ml einer 10%igen Natriumhydroxydlösung, fügt genügend Fluorexon als Indicator zu und titriert mit 0,05 m ÄDTA-Lösung bis zum Verlöschen der gelbgrünen Fluorescenz.

Der Calcium- und Magnesiumgehalt ergibt sich aus folgenden Beziehungen:

$$\% \text{ CaO} = a \cdot 1{,}402 \cdot f$$
$$\% \text{ MgO} = (b - a) \cdot 1{,}008 \cdot f$$

(a = Verbrauch an 0,05 m ÄDTA-Lösung bei der Titration gegen Fluorexon in Milliliter; b = Verbrauch an 0,05 m ÄDTA-Lösung gegen Eriochromschwarz T in Milliliter; f = Faktor der ÄDTA-Maßlösung).

Auf die beschriebene Weise wurde eine Reihe verschiedener Manganerze analysiert. Einige Ergebnisse davon sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Zum Vergleich sind auch die Mittel der Resultate von Analysen

Tabelle 2. *Ergebnisse der komplexometrischen Bestimmung des Calciums und Magnesiums in Manganerzen*

Probe Nr.	Mn anwesend %	CaO gefunden %		MgO gefunden %	
		nach Abtrennung des Mangans als		nach Abtrennung des Mangans als	
		$Mn(DDTC)_3$	MnS	$Mn(DDTC)_3$	MnS
		12,42		4,54	
1	16,5	12,48	12,38	4,57	4,55
		12,51		4,55	
		11,01		3,26	
2	18,5	10,96	11,03	3,28	3,23
		11,09		3,22	
		7,20		2,46	
3	32,7	7,18	7,15	2,47	2,48
		7,22		2,50	
		2,38		1,18	
4	44,7	2,34	2,35	1,16	1,15
		2,40		1,20	
		1,90		0,44	
5	48,9	1,94	1,92	0,42	0,42
		1,92		0,43	

angeführt, in denen das Mangan als Sulfid abgetrennt wurde. Wie ersichtlich, sind die nach dem vorgeschlagenen Verfahren erzielten Resultate gut reproduzierbar und in Übereinstimmung mit dem Vergleichsverfahren.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit den für die Fällung größerer Manganmengen (50—100 mg) mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat nötigen Bedingungen sowie mit der Extraktion von $Mn(DDTC)_3$. Es wird festgestellt, daß für die Fällung des Mangans in Gegenwart einer ammoniakalischen Pufferlösung (p_H 9) mindestens ein 30%iger Überschuß an Reagens erforderlich ist und daß es nötig ist, Luft durch die Lösung zu saugen, um das zweiwertige Mangan zu dreiwertigem zu oxydieren

und so die Fällung quantitativ zu gestalten. Zur Extraktion hat sich von einer Reihe untersuchter organischer Lösungsmittel am besten Chloroform mit einem 3%igem Zusatz von Acetessigsäureäthylester bewährt. Der Zusatz verbessert die Extraktion bedeutend. Das vorgeschlagene Verfahren wurde zur Trennung des Mangans von Calcium und Magnesium benützt.

Bei der Analyse von Manganerzen werden nach Abscheidung der Kieselsäure (unter Umständen des Baryts) die Sesquioxyde und der Phosphor durch hydrolytische Fällung mit Acetat abgeschieden. Im Filtrat fällt man das Mangan wie angegeben mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat und extrahiert den Niederschlag mit der Acetessigsäureäthylesterlösung in Chloroform. Dadurch werden auch andere Metalle entfernt, von denen bereits Spuren von Kupfer, Nickel und Kobalt den Indicator Eriochromschwarz T blockieren. Nach beendeter Extraktion bestimmt man in der wäßrigen Phase Calcium und Magnesium komplexometrisch.

Der Autor möchte hiermit Herrn Harry Matschina seinen Dank für die Übersetzung der Arbeit ausdrücken.

Literatur

[1] Bode, H.: diese Z. **142**, 414 (1954). — [2] Bode, H.: diese Z. **143**, 182 (1954). — [3] Bode, H.: diese Z. **144**, 178 (1955). — [4] Campen, W. A. C., u. L. J. H. Nijst: Chem. Weekbl. **51**, 186 (1955); vgl. diese Z. **148**, 203 (1955/56). — [5] Černichov, J. A., u. B. M. Dobkina: Zavodskaja Laborat. **15**, 1143 (1949); vgl. diese Z. **132**, 282 (1951). — [6] Cheng, K. L., S. W. Melsted u. R. H. Bray: Soil. Sci. **75**, 37 (1953); vgl. diese Z. **141**, 54 (1954). — [7] Forster, W. A.: Analyst **78**, 179 (1953); vgl. diese Z. **141**, 363 (1954). — [8] Graue, G., u. A. Zöhler: Angew. Chem. **65**, 532 (1953); vgl. diese Z. **143**, 206 (1954). — [9] Ito, M., u. K. Inamatsu: J. Sci. Soil Manure (Japan) **25**, 197 (1955). — [10] Jensen, H. L., u. A. Henriksen: Acta Agric. scand. **5**, 98 (1954/55). — [11] Kuhn, V.: Chim. analytique **40**, 340 (1958); vgl. diese Z. **169**, 291 (1959). — [12] Kvapil, M.: Rudy **5**, Beilage Nr. 7, 4 (1957). — [13] Povondra, P., u. R. Přibil: Collect. czechoslov. chem. Commun. **26**, 311 (1961). — [14] Povondra, P., u. Z. Šulcek: Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 2398 (1959); vgl. diese Z. **173**, 328 (1960). — [15] Přibil, R.: Chem. Listy **47**, 1333 (1953); Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 58 (1954); vgl. diese Z. **142**, 456 (1954). — [16] Přibil, R.: Komplexometrie, Heft 1, Verlag SNTL, Prag, 1957, S. 32. — [17] Přibil, R.: Komplexone in der chemischen Analyse, Verlag ČSAV, Prag, 1957, 2. Auflage. — [18] Přibil, R., u. Z. Roubal: Chem. Listy **48**, 818 (1954); Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 1162 (1954); vgl. diese Z. **145**, 36 (1955). — [19] Riley, J. P.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 317 (1959); vgl. diese Z. **175**, 47 (1960).

Dipl.-Ing. Josef Jankovský, Institut für Erzforschung, Modřanská 23, Prag 4, Tschechoslowakei

Public Health Laboratories, Drug Analysis Administration, Agouza, Cairo, UAR

Fast Navy 2R as Indicator for EDTA Titrations and its Application for Determination of Mercury in some Pharmaceutical Preparations

By
A. A. Abd El Raheem and M. M. Dokhana

(Received January 13, 1961)

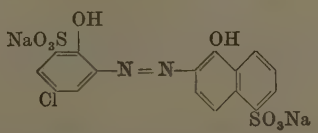
The analytical useful properties of many widely known organic dyes were discovered purely by chance. Of these reagents are the 0,0′-dihydroxy azo dyes which were first introduced by Biedermann and Schwarzenbach[2] as indicators for chelatometric titrations. Belcher and Coworkers[1] introduced many other dyes for such titrations. One of these compounds is Solochrome Fast Navy 2R which they stated to give a sharp red to violet end point at p_H 10, but to offer a poor contrast and to be useful perhaps for the titration of manganese.

In the present work the behaviour of Solochrome Fast Navy 2R (Fast Navy 2R for short) solution towards variation of p_H was studied and it was found that at p_H 8.5 its colour is blue with a slight red hue and so one can get a good contrast when using it as indicator for EDTA titrations.

Properties of Fast Navy 2R

It is an azo dye produced by many companies under the following trade names: Acid Chrome Blue RRA, Acid Tetrachrome Blue 2R, Chrome Blue 2R, Omega Chrome Blue GFS and Unachrome Navy Blue 2R.

Fast Navy 2R is the disodium salt of 2-(5-chloro-2-hydroxy-3-sulphophenyl azo)-1-naphthol-5-sulphonic acid having the following structural formula:



The dye occurs as a black brown powder, soluble in water giving a violet colour, slightly soluble in ethanol and insoluble in acetone, ether and chloroform. An aqueous solution of the dye exhibits an acid base colour thus at p_H range from 7.5 to 9.2 it is blue with a very slight red hue; below p_H 7.5 it is reddish pink and above p_H 9.5 it is violet red.

The maximum absorbance of the dye at p_H 8.5 is at the wave length 500 and 600 nm. The dye forms red soluble compounds with many metal ions. These compounds manifest maximum absorbancies as indicated in Table 1.

Table 1. *Maximum Absorbances of Metal-Dye Complexes*

Metalion-dye complex	Wavelength nm	p_H	Metalion-dye complex	Wavelength nm	p_H
Calcium	530	8.5	Magnesium	538	8.5
Copper	536	8.5	Manganese II	530	8.5
Cobalt	556	8.5	Nickel	510	8.5
Lead	536	8.35	Zinc	546	8.5

The utility of Fast Navy 2R as a p_H indicator is limited by its tendency to form coloured complexes with many cations; this property, however, makes it a valuable metal indicator for chelatometric titrations. Its utility also, is not limited to the field of complexometry but it has found certain applications in the field of colorimetric determinations of some cations and this will be published elsewhere.

Fast Navy 2R Complexes

Various cations easily form wine red complexes when added to a buffered freshly prepared aqueous solution of the dye. To avoid the precipitation of metal hydroxides, it is necessary to add tartarate or citrate (Buffer II already contains tartarate ion). In testing manganese, ascorbic acid was added to prevent the formation of hydrated manganic oxide.

The results obtained show that calcium, cadmium, cerous, cobalt, copper, lead, magnesium, manganous, nickel, thorium and zinc give a wine red colour. Bismuth, stannous, strontium, and uranium cause a violet colour. Aluminium, ammonium, barium, mercury, potassium, sodium, thallium, and zirconium do not cause any colour change. Ceric, ferrous and ferric ions destroy the colour of the dye.

The following anions do not cause any colour change: acetate, bromate, bromide, bicarbonate, bisulphate, carbonate, chlorate, chloride, citrate, cyanide, fluoride, iodate, iodide, nitrate, nitrite, phosphate, sulphate, sulphite, tartarate, thiocyanate and thiosulphate.

EDTA Titrations with Fast Navy 2R and Sensitivity of Detection of End Points

EDTA titrations are based on the fact that the coloured complex formed by a given cation with the metal indicator is much less stable than the complex formed with EDTA and on the sensitivity of the indicator towards these cations.

The sensitivity of the indicator towards these cations, i.e. the smallest amount of metal giving a distinctive precipitate or colour change in a fixed volume of a buffered aqueous solution of the reagent[5,6] was tested as follows: An arbitrary volume of ten ml was chosen to represent the total volume of solution used, with reagent solution in 0.01% concentration. Results are expressed as values of standard solution of metal which would give: 1. a distinct colour change (V_1), 2. did not show a colour change (V_2). The larger volume was considered as an estimate of sensitivity. The term pL (see[5-7]) defined as $-\log_{10}$ limiting concentration, in gram equivalents per litre for the value V_1 and V_2 respectively.

Procedure for Testing of Sensitivity of the Dye. Increasing amounts of metal solution were placed in ten test tubes starting from 0.1 ml and increasing by increments of 0.1 ml until an amount of one ml is reached. The test tubes having been previously boiled with sulphuric-dichromate mixture and repeatedly washed with bidistilled water, 2 ml of buffer + 0.5 ml of 0.01% dye solution were added to each test tube and sufficient deionised water added to bring the volume up to 10 ml. Another tube containing 2 ml of buffer solution + 0.5 ml of dye solution without the metal solution and 7.5 ml deionised water was used as a blank. A further tube containing one ml of metal solution + 2 ml buffer was completed to 10 ml with water to ensure that no fine precipitate of the metal hydroxide is formed which may adsorb the dye and so is mistaken for the formation of the dye-metal complex under the condition of the test.

Table 2. *Sensitivity Reaction of Fast Navy 2 R with various Metallic Ions in total Volume of 10 ml*

Metal	Molarity	V_1	V_2	pL	Remarks
Bismuth	10^{-3}	0.2	0.1	4.69—5	irreversible
Cadmium	10^{-4}	0.2	0.1	5.69—6	reversible
Calcium	10^{-4}	0.4	0.3	5.39—5.52	reversible
Cobalt	10^{-4}	0.15	0.1	5.82—6	irreversible
Copper	10^{-5}	0.4	0.3	6.39—6.52	irreversible
Lead	10^{-4}	0.2	0.1	5.69—6	reversible
Magnesium	10^{-4}	0.6	0.5	5.22—5.30	reversible
Manganese	10^{-5}	1.0	0.9	6 —6.04	reversible
Nickel	10^{-5}	1.0	0.9	6 —6.04	reversible on hot
Zinc	10^{-5}	0.7	0.6	6.15—6.22	reversible

If positive results were obtained with test tube containing 0.1 ml of 10^{-4} M metal solution, the whole series was repeated with 10^{-5} M metal solution. The results obtained are given in Table 2.

Determination of Metals

Reagents

0.01 M EDTA Solution. 3.722 g of reagent grade disodium ethylene diamine tetraacetate were dissolved in deionised water, and completed to one litre.

0.01 M Metal Salt Solutions. Solutions were prepared from A.R. reagents or the most chemically pure salt of the metal. To each solution were added few drops

of acid to prevent hydrolysis. The solutions were standardised against Eriochrome black T or Murexide according to the usual method.

Indicator Solution. 0.1 g of Solochrome Fast Navy 2R + 0.1 g of Acid Green G were dissolved in 100 ml deionised water.

Buffer Solution I (p_H 8.5). 20 g of ammonium nitrate + 10 ml of conc. ammonium hydroxide solution were dissolved in 500 ml of deionised water.

Buffer Solution II (p_H 8.35). 350 g of ammonium acetate and 30 g of sodium potassium tartarate were dissolved in water, 40 ml of 2 N ammonium hydroxide solution were added and the whole completed to 850 ml, with deionised water.

All reagents were of the purest standards, water was always distilled and deionised by ion exchange resin Decalcite FF and Zeocarb 225. All vessels were well steamed and washed thoroughly with EDTA solution and then several times with water before use.

Procedures

Determination of Calcium or Magnesium. Take a suitable volume of the metal solution in a 50 ml conical flask, add about 3 ml of the buffer solution I (p_H 8.5) and as much of the indicator solution until the solution is coloured clearly wine red. Titrate with 0.01 M EDTA solution until the colour changes to clear blue. The titration is performed on cold.

1 ml of 0.01 M EDTA solution corresponds to 0.2432 mg of magnesium, and 0.4008 mg of calcium.

Determination of Nickel, Zinc or Cadmium. Add the buffer solution either I or II, i.e. p_H 8.5 or 8.35, to the solution to be titrated until any precipitate which may be formed redissolves, dilute the solution with water and proceed just as in the determination of magnesium. In case of nickel determination warm the solution to about 80° C.

1 ml of 0.01 M EDTA solution corresponds to 0.6538 mg of zinc, 1.1241 mg of cadmium, or 0.5869 mg of nickel.

Determination of Manganese. To an aliquot portion of manganese solution add a few crystals of ascorbic acid, few ml of buffer solution II, p_H 8.35, and the indicator solution and proceed as before.

1 ml of 0.01 M EDTA solution corresponds to 0.5439 mg of manganese.

Determination of Lead. To an aliquot portion of the lead salt solution, add about 3 ml of buffer solution p_H 8.35, then add the indicator solution and titrate as before.

1 ml of 0.01 M EDTA solution corresponds to 2.0721 mg of lead.

Determination of Mixtures of Zinc with Manganese, Magnesium, Calcium or Lead. To an aliquot portion of the mixture solution of zinc and manganese add few crystals of ascorbic acid, then add about 3 ml of buffer p_H 8.35, the indicator solution and a few drops of 3% potassium cyanide solution. Zinc will be masked. Titrate manganese with 0.01 M EDTA solution to a colour change of wine red to pure blue. Add a few drops of formaldehyde solution, the wine red colour will be restored again. Titrate zinc with 0.01 M EDTA solution to bring the colour back to blue. Check that all zinc present was demasked on the addition of formaldehyde by adding one more drop, if colour turns red again, complete the titration with EDTA solution to a blue colour change. Repeat the addition of a drop of formaldehyde and titrate until formaldehyde does not change the blue colour of the solution. In determining either magnesium or calcium, no ascorbic acid is required.

Determination of Zinc and Cadmium Mixture. The total quantity of zinc and cadmium present in the mixture is determined by direct titration with 0.01 M

EDTA solution. Solid sodium diethyl dithiocarbaminate is then added. This precipitates cadmium and an equivalent amount of EDTA is released and this is determined by back titration with standard zinc sulphate solution.

Determination of Mercury. An excess of 0.01 M EDTA solution is added to the acid solution of mercury. Neutralise with ammonia, then add about 3 ml of buffer p_H 8.5. Add few drops of indicator to obtain a visible and clear blue solution. Titrate excess EDTA with 0.01 M zinc sulphate solution to a colour change from blue to wine red.

1 ml of the difference between the volume of 0.01 M EDTA solution and that of 0.01 M zinc sulphate solution used corresponds to 2.006 mg mercury.

Determination of Mercury in some Pharmaceutical Preparations

Assay of mercurochrome, mersalyl, phenyl mercuric nitrate, and sodium allyl amido methoxy mercury hydroxide trimethyl cyclopentane dicarboxylate (Novarite) was carried out.

The British Pharmacopoeia (1958) methods for the determination of mercury in mersalyl and phenyl mercuric nitrate are carried out by heating with an aqueous solution of formic acid and zinc dust. The metallic mercury thus formed due to reduction is amalgameted with zinc. The amalgam is washed and dissolved in nitric acid. The mercury is determined by titration with 0.1 N ammonium thiocyanate. The United States Dispensatory (1955) method for the assay of mercurochrome depends on its oxidation with permanganate in the presence of sulphuric acid, the excess of permanganate is reduced with oxalic acid and the mercury is precipitated and weighed as sulphide. Helvig Mikkelson[4] also determined mercury in mercurochrome as sulphide, but decomposed mercurochrome with conc. sulphuric acid and hydrogen peroxide. The British Pharmacopea Codex (1954) assay method depends on the formation of an amalgam with zinc. This is dissolved in nitric acid and the mercury ions are determined via titration with 0.1 N ammonium thiocyanate. Mercury is determined in Novurite as sulphide after digestion.

All the above methods are tedious and time consuming. In the present work mercury is determined by back titration, after digestion of its compound with perchloric and nitric acids.

Method. Place an accurately weighed amount of the mercury preparation (about one g), in a kjeldahl flask; add 5 ml of perchloric acid. Heat to boiling for about 5 min, then add 2 ml of nitric acid and boil till all nitric acid fumes evolve and the solution becomes colourless. Transfer to 100 ml measuring flask and complete with water to the mark. To an aliquot portion of the solution (2—5 ml) add an excess of 0.01 M EDTA, neutralise with ammonia (Methyl Red paper), add buffer solution p_H 8.5, and complete as in the determination of mercury.

Calculation. 1 ml of 0.01 M EDTA solution corresponds to 3.172 mg of phenyl mercuric nitrate, 5.06 mg of mersalyl, 5.0996 mg of novurite, and 7.507 or 8.0475 mg of mercurochrome depending on its water content.

The results obtained for the various determinations are given in Tables 3—5.

Table 3. *EDTA Titrations of some Cations using Fast Navy 2 R as Indicator*

ml 0.01 M EDTA solutions		mg Metal		
calculated	consumed	present	found	error %
		A. Cadmium		
0.56	0.56	0.629	0.629	—
1.28	1.30	1.439	1.461	1.52
2.26	2.26	2.53	2.53	—
2.68	2.69	3.012	3.024	0.39
3.58	3.60	4.024	4.046	0.54
5.30	5.30	5.957	5.957	—
6.10	6.12	6.856	6.879	0.33
		B. Calcium		
0.52	0.52	0.208	0.208	—
1.24	1.23	0.496	0.492	0.8
2.38	2.38	0.952	0.952	—
3.22	3.22	1.288	1.288	—
4.42	4.43	1.768	1.772	0.22
6.10	6.12	2.44	2.45	0.32
7.22	7.22	2.888	2.88	—
		C. Lead		
1.38	1.39	2.86	2.88	0.7
2.14	2.14	4.434	4.434	—
2.76	2.75	5.719	5.698	0.36
3.76	3.77	7.791	7.801	0.25
4.46	4.42	9.242	9.159	0.87
5.34	5.33	11.054	11.033	0.19
6.80	6.80	14.09	14.09	—
		D. Magnesium		
0.54	0.56	0.131	0.136	3.74
1.32	1.31	0.321	0.319	0.62
2.00	1.98	0.487	0.482	1.03
2.75	2.76	0.669	0.671	0.3
3.60	3.60	0.876	0.876	—
5.50	5.52	1.338	1.343	0.37
7.00	7.02	1.703	1.707	0.23
		E. Manganese		
0.92	0.90	0.505	0.494	2.17
1.32	1.34	0.725	0.736	1.51
2.46	2.42	1.351	1.329	1.63
6.03	6.02	3.312	3.307	0.15
6.98	6.98	3.804	3.804	—
7.96	7.96	4.372	4.372	—
8.68	8.72	4.768	4.790	0.46
		F. Nickel		
0.80	0.82	0.470	0.481	0.24
1.20	1.22	0.704	0.716	1.67
2.00	2.00	1.174	1.174	—
2.96	2.98	2.078	2.066	0.58
4.74	4.74	2.782	2.782	—
5.8	5.8	3.403	3.403	—
5.96	6.00	3.496	3.521	0.66

Table 3 (Continued)

ml 0.01 M EDTA solutions		mg Metal		
calculated	consumed	present	found	error %
		G. Zinc		
1.22	1.24	0.798	0.811	1.64
1.88	1.89	1.229	1.236	0.56
2.62	2.62	1.713	1.713	—
3.90	3.90	2.550	2.550	—
4.72	4.73	3.086	3.092	0.19
5.50	5.52	3.597	3.609	0.36
6.78	6.80	4.433	4.426	0.29
		H. Mercury		
0.5	0.48	1.003	0.963	4.0
1.00	1.00	2.006	2.006	—
1.5	1.52	3.009	3.049	1.3
2.00	1.98	4.01	3.97	1.0
2.86	2.87	5.74	5.76	0.35
3.7	3.72	7.42	7.46	0.54
4.9	4.9	9.83	9.83	0.40

Table 4. *Titration of Mixtures*

A. Magnesium and Zinc Mixture

0.01 M Solution of metal salt		0.01 M EDTA solution			
ml Mg solution	ml Zn solution	for Mg	error	for Zn	error
0.50	1.00	0.5	—	1.00	—
1.42	1.00	1.44	0.02	1.00	—
2.00	1.50	1.98	0.02	1.52	0.02
2.76	2.00	2.76	—	2.02	0.02
3.56	3.60	3.64	0.08	3.60	—
4.36	3.10	4.36	—	3.10	—

B. Calcium and Zinc Mixture

ml Ca solution	ml Zn solution	for Ca	error	for Zn	error
0.52	1.24	0.52	—	1.24	—
1.26	2.24	1.24	0.02	2.24	—
2.38	3.58	2.40	0.02	3.58	—
3.00	4.24	3.00	—	4.21	0.03
4.64	5.54	4.62	0.02	5.54	—
5.84	6.00	5.82	0.02	6.04	0.04

C. Manganese and Zinc Mixture

ml Mn solution	ml Zn solution	for Mn	error	for Zn	error
1.00	1.00	1.02	0.02	0.98	0.02
1.30	1.00	1.26	0.04	1.02	0.02
2.62	1.50	2.62	—	1.50	—
3.50	2.10	3.52	0.02	2.10	—
4.82	3.00	4.84	0.02	3.02	0.02
6.00	4.00	5.98	0.02	4.02	0.02

Table 4 (Continued)

D. Lead and Zinc Mixture

ml Pb solution	ml Zn solution	for Pb	error	for Zn	error
0.86	1.00	0.86	—	0.96	0.04
1.50	1.2	1.54	0.04	1.22	0.02
2.30	1.50	2.26	0.04	1.50	—
2.80	2.00	2.80	—	2.02	0.02
3.74	2.50	3.76	0.02	2.52	0.02
4.86	3.00	4.84	0.02	3.00	—
6.80	4.70	6.80	—	4.74	0.04

E. Cadmium and Zinc Mixture

ml Cd solution	ml Zn solution	for Cd	error	for Zn	error
1.00	1.58	1.02	0.02	1.02	0.02
1.50	1.40	1.50	—	1.40	—
1.00	1.28	1.00	—	1.30	0.02
1.50	2.50	1.50	—	2.52	0.02
2.00	1.76	2.04	0.04	1.78	0.02
2.00	1.98	1.98	0.02	2.00	0.02

Table 5. *Determination of Pharmaceutical Products*

A. Determination of Mercurochrome *B. Determination of Mersalyl*

B.P.C. method	new method	% error	B.P.C. method	new method	% error
265.0	266.34	0.5	4.05	3.95	2.47
166.28	166.28	—	8.0	8.09	1.125
169.0	170.45	0.85	15.1	14.27	5.5
198.7	201.1	1.2	19.96	20.24	1.4
184.0	184.35	0.29	41	41.5	1.2
261.25	262.35	0.42			

C. Determination of Phenyl Mercuric Nitrate *D. Determination of Novurite*

B.P.C. method	new method	% error	B.P.C. method	new method	% error
10.05	10.024	2.5	9.84	9.79	0.5
9.95	9.992	0.42	10.00	9.99	0.1
15.1	14.992	0.71	19.89	20.09	1.005
16.96	17.001	0.24	25.00	24.99	0.04
20.00	19.84	0.8	25.1	25.91	3.2
23.15	22.997	0.66	50.8	51.5	1.37
25.00	24.995	0.02	100.25	101.06	1.18
26.97	27.025	0.20	101.00	101.99	0.98

Results and Remarks

The 0,0′-dihydroxy azo dye Solochrome Fast Navy 2R was used as an indicator for the direct EDTA titration of calcium, magnesium, zinc, cadmium, nickel, manganese and lead. It was also used for the back

titration of mercury either in pure solutions or in some mercury pharmaceutical products. The same indicator was also used for the determination of zinc in various synthetic mixtures.

The results obtained and given in Table 3 A–H show the slight difference between the amount of calcium taken and found, as well as the value of EDTA required and practically consumed in the titrations. The data given are those of representative samples of a large number of determinations for which the standard deviation was found to be 0.3% and therefore the probable error is 0.2 when 0.01 M EDTA solution is used. Similar data are shown in the table for the determination of cadmium, lead, magnesium, manganese and zinc. The standard deviation is 0.5, 0.5, 1.15, 0.7, 1.5 respectively and therefore the probable error is 0.31, 0.31, 0.72, 0.5, and 1% respectively.

All the metals could be easily titrated on cold with good contrast and sharp end point, except nickel where the titration requires an elevated temperature (about 80°C).

In the titration of calcium and magnesium, buffer p_H 8,5 should be used, because at a lower p_H the colour change is not sharp as the colour of their dye complex is violet.

Results for the determination of binary mixtures of zinc and cadmium, calcium, magnesium, manganese, or lead using the given procedures are also of high accuracy (see Table 4). The errors obtained were of the magnitude of the usual error in titrimetric procedures, which does not exceed the volume of half a drop of the titrant.

This indicator also proved to be very useful for the back titration of mercury after the addition of an added excess of EDTA (Körbl and Přibil[7]) used Erio T for such a determination). It was also used for the determination of some pharmaceutical products (mercurochrome, mersalyl, novurite and phenyl mercuric nitrate), after digestion with perchloric acid and nitric acids. The same principle was used by Faber[3], but he used sulphuric-nitric acid mixture or nitric acid alone for digestion. The results obtained with the suggested method (see Table 5) show that it is useful in the presence of considerable amounts of organic materials. The sensitivity limit of the indicator towards various cations was determined with reference to their pL. The results obtained were more or less identical regardless of their atomic weights.

Summary

Solochrome Fast Navy 2R was used as an indicator for EDTA titrations after screening the red hue present at the working p_H with Acid Green G. It shows a reversible colour change with calcium, cadmium, lead, magnesium, manganese, nickel, and zinc, and an irreversible colour change with copper, cobalt, thorium, and bismuth, and no colour

change with mercury. Ferrous, ferric, and ceric ions destroy the indicator. The fact that the dye does not show any colour change with mercury was made use of for its back determination in pure solutions and some organic pharmaceutical products after disintegration with perchloric-nitric acid mixture.

References

[1] BELCHER, R., R. A. CLOSE and T. S. WEST: Chemist-Analyst **47**, 2 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **166**, 45 (1959). — [2] BIEDERMANN, W., and G. SCHWARZENBACH: Chimia **2**, 56 (1948). — [3] FABER, J.: Pharmac. Weekbl. **91**, 177 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **154**, 447 (1957). — [4] HELVIG MIKKELSON, V.: Arch. Pharmac. of Chem. **51**, 470 (1944). — [5] HOLLINGSHEAD, R. G. W.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 201, 401 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **148**, 146 (1955); **149**, 140 (1956). — [6] IRVING, H., E. G. BUTLER and M. F. RING: J. chem. Soc. (London) **1949**, 1489. — [7] KÖRBL, J., and R. PŘIBIL: Collect. czechoslov. chem. Commun. **22**, 1122 (1957).

Dr. A. A. ABD EL RAHEEM, 39, Falaki Street, Flat 24, Cairo, Egypt, U. A. R.

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

Die Trennung des Indiums von Aluminium durch Extraktion als Dibutylammoniumindiumsulfid

Von
MAX ZIEGLER

(Eingegangen am 19. Januar 1961)

Wie gezeigt werden konnte[1], eignen sich Tributylammoniumsalze ([TBB]-Salze) zur Extraktion anionischer Metallkomplexe.

Aus wäßrigen Lösungen von Übergangsmetallsulfid- oder polysulfidkomplexen, die unter Benutzung von Ammonium- oder Alkalimetallsulfid bzw. polysulfid bereitet sind, können unter Zuhilfenahme von [TBA]-Salzen die betreffenden Metallkomplexe nicht extrahiert werden, weil die alkalische Reaktion der wäßrigen Phase aus dem [TBA]-Salz quantitativ das Amin frei macht.

Tri-n-butylamin reagiert mit Schwefelwasserstoff nicht merklich bei Normaldruck und Zimmertemperatur. Jedoch erfolgt unter diesen Bedingungen sofort eine stürmische Reaktion, wenn gleichzeitig pulverisierter Schwefel zugefügt wird. Dabei löst sich eine Menge Schwefel, die summarisch der Bildung eines $[HN(C_4H_9)_3]_2S_2$ entsprechen würde, unter intensiver Orangefärbung. Lösungen des [TBA]-Polysulfids in Alkoholen, Äthern oder auch Methylenchlorid können nun direkt zur Extraktion von Metallsalzen aus deren möglichst neutralen Lösungen benutzt werden, da diese nichtwäßrigen Phasen das betreffende Metall

als Sulfidkomplex aufnehmen. Analoges erfolgt bei Benutzung von Butyl-, Dibutyl- oder Cyclohexylammoniumsulfid. Die Extraktionsmöglichkeiten sind in der folgenden Tab. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Vorliegendes Ion	Bekannter Sulfidkomplex	Komplexbildner	Extraktionsmittel
Cu^{2+}	$(CuS_4)^-$	$(TBA)_2S_x$	CH_2Cl_2
Au^{3+}	$(AuS_3)^-$	$(TBA)_2S_x$	CH_2Cl_2
Hg_2^{+}	$(HgS_2)_2^-$	$(TBA)_2S_x$	CH_2Cl_2
$(MoO_4)^{2-}$	$(MoS_4)^{2-}$	$(TBA)_2S_x$	CH_2Cl_2
As^{3+}	$(AsS_3)^{3-}$	$(TBA)_2S_x$	CH_2Cl_2
Pt^{4+}	$(PtS_3)^{2-}$	$(TBA)_2S_x$	CH_2Cl_2
Ge^{4+}	$(Ge_2S_7)^{6-}$	$[H_2N(C_4H_9)_2]_2S$ bzw. $[(C_6H_{11})NH_3]_2S_x$*	CH_2Cl_2
In^{3+}	$(InS_3)^-$	$[H_2N(C_4H_9)_2]_2S$ bzw. $[(C_6H_{11})NH_3]_2S_x$*	CH_2Cl_2
Zn^{2+}		$[H_2N(C_4H_9)_2]_2S$ bzw. $[(C_6H_{11})NH_3]_2S_x$*	CH_2Cl_2
Cd^{2+}	unbekannt	$[H_2N(C_4H_9)_2]_2S$ bzw. $[(C_6H_{11})NH_3]_2S_x$*	CH_2Cl_2

* Cyclohexylammoniumpolysulfid.

Aus den nichtwäßrigen Phasen können die Metallsulfide mit Säuren gefällt werden.

Da eine Extrahierbarkeit von Aluminium nicht besteht, wurde zunächst die Abtrennung des Indiums von demselben unter Verwendung von Dibutylammoniumpolysulfid ($[DBA]_2S_x$) durchgeführt. Hierbei hat sich ein Überschuß von Di-n-butylamin zum Neutralisieren vorliegender saurer Lösungen als zweckmäßig erwiesen.

Arbeitsvorschrift. Die schwach saure Probelösung, welche nicht mehr als 40 mg Indium enthalten soll, wird mit einem Gemisch von 10 ml [DBA]-Polysulfid-Lösung und 8 ml Di-n-butylamin versetzt und nach gegebenenfalls notwendigem Abkühlen mit 30 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Vor der 2. Extraktion mit weiteren 30 ml CH_2Cl_2 fügt man 5 ml $[DBA]_2S_x$-Lösung und 2,5 ml Dibutylamin hinzu. Hierauf schüttelt man noch mit 20 ml CH_2Cl_2 nach.

a) Die Behandlung der nichtwäßrigen Phase. Man filtriert durch ein trockenes Filter und wäscht dieses mit 50 ml Methanol nach. Dann säuert man mit verd. Salpetersäure (1:5) unter Tüpfeln gegen Methylrot an und macht nach 5 min langem Durchschütteln mit verd. Ammoniak (1:3) schwach alkalisch. Bilden sich 2 Phasen durch Abscheidung von Methylenchlorid, so verkocht man dieses, und filtriert den schwefelhaltigen Niederschlag nach etwa 2 Std ab. Man verascht ihn und bringt nach dem Glühen bei 1000° C (2 Std) das Indium als In_2O_3 zur Wägung.

b) Die Behandlung der wäßrigen Phase. Man säuert sie mit 20 ml konz. Salzsäure an, kocht etwa 15 min und filtriert den zusammengeballten Schwefel ab. Nach dem Abkühlen füllt man auf ein bekanntes Volumen (250 ml) auf und fällt in einem Teil der Lösung das Aluminium als Hydroxyd, welches als Al_2O_3 zur Wägung gebracht wird.

Dibutylammoniumpolysulfid ($[DBA]_2S_x$). In ein Gemisch von 130 g Di-n-butylamin, 200 ml Methanol und 32 g Schwefelpulver leitet man unter Kühlung Schwefelwasserstoff bis zur Auflösung des Schwefels.

Anwendungsbereich. Das vorstehend beschriebene Verfahren eignet sich zur Trennung des Indiums von Aluminium bis zum Verhältnis

Tabelle 2

Indium		Fehler	Aluminium		Fehler	Verhältnis
gegeben mg	gefunden mg	%	gegeben mg	gefunden mg	%	In : Al
29,5	29,9	+0,8	—	—	—	—
29,5	29,5	±0	—	—	—	—
29,5	29,3	−0,6	41,8	41,8	±0	1:1,3
29,5	29,1	−0,8	66,8	66,7	−0,2	1:2
29,5	29,3	−0,6	66,8	66,3	−0,9	1:2
29,5	29,6	+0,4	66,8	67,3	+0,8	1:2
29,5	29,5	±0	83,6	83,2	−0,5	1:3
23,6	23,6	±0	83,6	83,8	+0,2	1:4
23,6	23,9	+1	167,5	168,0	+0.3	1:5
23,6	23,6	±0	209,5	210,0	+0,2	1:9
21,9	21,9	±0	293,0	292,5	−0,2	1:15
23,5	22,0	−7	418,0	416,0	−0,5	1:20
23,5	21,5	−5	418,0	417,0	0,2	1:20

In:Al = 1:15, wie aus Tab. 2 hervorgeht. Störungen durch ebenfalls extrahierbare Fremdionen (Tab. 1) müssen in üblicher Weise bei der Indiumbestimmung berücksichtigt werden.

Zusammenfassung

Bei Benutzung substituierter Ammoniumsalze sind die Sulfid- bzw. Polysulfidkomplexe verschiedener Übergangsmetalle extrahierbar, unter denen der Sulfidkomplex des Indiums zu seiner Trennung von Aluminium bis zum Verhältnis In:Al = 1:15 analytisch verwendbar ist.

Literatur

[1] Ziegler, M.: Naturwissenschaften **46**, 353 (1959).

Dr. M. Ziegler, Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Göttingen, Hospitalstr. 8—10

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

Die Extraktion des Bleis als Tributylammoniumjodoplumbat(II)

Von
MAX ZIEGLER

(Eingegangen am 19. Januar 1961)

Die Bestimmung des Bleis als Sulfat erfordert bei Gegenwart der Ionen der Erdalkalimetalle eine Abtrennung von denselben*.

Die Extrahierbarkeit des Bleis als Tri-n-butylammoniumjodoplumbat(II) läßt sich ebenfalls zu diesem Zweck einsetzen. Als anionische Jodokomplexe[1] sind außer Blei extrahierbar die Ionen Ag^+, Cu^+, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pd^{2+}, Sb^{3+} und Bi^{3+}, die aus saurer Lösung auch durch Schwefelwasserstoff fällbar sind. Nicht extrahiert werden jedoch die Ionen der Ammoniumsulfid- oder Ammoniumcarbonatgruppe, wodurch sich verschiedene Trennungsmöglichkeiten ergeben.

Die Extraktionsbedingungen liegen bei Gegenwart von Jodidionen und Tributylammoniumsalz am günstigsten im deutlich sauren Bereich, wenn Methylenchlorid als Extraktionsmittel und Unterphase benutzt wird. Die Verwendung des früher benutzten[2] Tributylammoniumacetats würde eine zu starke Pufferung bewirken. Es wird durch Tributylammoniumchlorid ersetzt. Auch durch Zusatz von Jodid bereits ausgefallenes PbJ_2 ist unter den dargelegten Bedingungen quantitativ extrahierbar. Die nichtwäßrige Phase zeigt eine mit der aufgenommenen Bleimenge zunehmende Gelbfärbung.

Die Abscheidung des Bleis aus der nichtwäßrigen Phase ist als Folge der hohen Stabilität des Komplexes durch Einleiten von Schwefelwasserstoff nicht möglich, erfolgt jedoch quantitativ mit Ammoniumsulfid. Zur Bestimmung des Bleis löst man das ausgefallene PbS in Salpetersäure, fällt als $PbMoO_4$ und wägt als solches oder titriert mit ÄDTA.

Arbeitsvorschrift. Die schwach salpetersaure Probelösung (etwa 70 ml), welche bis 100 mg Blei enthalten kann, wird mit 20 ml 5%iger Kaliumjodidlösung, 10 ml verd. Salzsäure (1:10) sowie 10 ml Tributylammoniumchloridlösung vermischt. Man schüttelt das Blei mit 15 ml Methylenchlorid aus. Nach der Abtrennung der nichtwäßrigen Phase extrahiert man zum 2. Mal mit 15 ml Methylenchlorid, nachdem 10 ml Kaliumjodidlösung und 5 ml Salzsäure (1:10) zugesetzt worden sind. Danach schüttelt man noch ein- oder zweimal nach mit je 15 ml CH_2Cl_2. Aus den vereinigten nichtwäßrigen Phasen wird durch Erhitzen mit 20 ml Ammoniumsulfidlösung das Blei als Sulfid gefällt, nach 30 min durch ein Glasfrittenfilter

* Die Abtrennung mit H_2S führt leicht zur Mitfällung des Bariums oder Strontiums als Sulfate.

abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und im Tiegel, der in ein kleines Becherglas gestellt wird, mit 8 ml konz. Salpetersäure gelöst. Nach dem Abstumpfen der Säure mit etwa 5 g festem Ammoniumacetat (resultierender p_H-Wert 5—6)

Tabelle

Blei gegeben mg	Blei gefunden mg	Fehler %	Begleition	Blei : Begleition 1 : x
32,9	32,7	−0,6	Mn^{2+}	1:3
32,9	33,1	+0,6	Mn^{2+}	1:6
32,9	33,0	+0,3	Mn^{2+}	1:15
32,9	32,9	±0	Mn^{2+}	1:30
32,9	33,0	+0,3	Ni^{2+}	1:3
32,9	33,2	+1	Ni^{2+}	1:6
32,9	33,2	+1	Ni^{2+}	1:15
32,9	32,7	−0,6	Ni^{2+}	1:30
32,9	32,7	−0,6	Ni^{2+}	1:100
32,9	33,1	+0,6	Co^{2+}	1:3
32,9	33,1	+0,6	Co^{2+}	1:6
32,9	32,7	−0,6	Co^{2+}	1:12
32,9	32,9	±0	Co^{2+}	1:30
32,9	33,4	+1,6	Co^{2+}	1:60
98,8	97,9	−1	Co^{2+}	1:30
32,9	32,8	−0,3	Fe^{3+}	1:10
32,9	32,7	−0,6	Fe^{3+}	1:20
65,8	65,7	−0,2	Fe^{3+}	1:20
32,9	32,7	−0,6	Al^{3+}	1:5
32,9	33,2	+1	Al^{3+}	1:10
32,9	32,9	±0	Al^{3+}	1:20
32,9	33,4	+1,5	Al^{3+}	1:50
32,9	33,0	+0,3	Al^{3+}	1:50
32,9	32,7	−0,6	Al^{3+}	1:60
32,9	33,0	+0,3	Ba^{2+}	1:10
32,9	33,0	+0,3	Ba^{2+}	1:10
32,9	33,0	+0,3	Ba^{2+}	1:20
32,9	33,1	+6,0	Ba^{2+}	1:30
32,9	33,2	+1	Ba^{2+}	1:60
32,9	33,0	+0,3	Sr^{2+}	1:10
32,9	33,1	+0,6	Sr^{2+}	1:20
32,9	33,3	+1,3	Sr^{2+}	1:30
32,9	32,9	±0	Ca^{2+}	1:10
32,9	33,1	+0,6	Ca^{2+}	1:20
32,9	33,1	+0,6	Ca^{2+}	1:20

verdünnt man auf etwa 100 ml und fällt das Blei in der Siedehitze mit 5%iger Ammoniummolybdatlösung. Das Bleimolybdat wird nach dem Abkühlen (2 Std) abfiltriert und bei 500° C zu konstantem Gewicht gebracht.

Reagentien. *1. Tributylammoniumchloridlösung.* 250 ml Tri-n-butylamin läßt man unter Rühren und schwacher Kühlung in ein Gemisch von 250 ml konz. Salzsäure und 250 ml Wasser langsam einfließen. Nach der Reaktion (einheitliche Phase) gibt man 15 g Aktivkohle hinzu, und rührt noch 0,5—1 Std lang und saugt ab.

2. Ammoniumsulfid. Verd. Ammoniak (1:3) wird mit H_2S gesättigt und mit der gleichen Menge verd. Ammoniak auf das doppelte Volumen gebracht.

3. Ammoniummolybdat. 5%ige wäßrige Lösung.

Anwendungsbereich. Das beschriebene Verfahren ist zur Abtrennung des Bleis von größeren Mengen Mangan(II), Nickel-, Eisen- und auch den Erdalkalisalzen geeignet. Es besitzt mithin gegenüber der anodischen Abscheidung des Bleis wie auch seiner Abtrennung als Sulfid oder Sulfat Vorteile. Die durchschnittliche Genauigkeit beträgt $\pm 0{,}5\%$ (siehe Tabelle). Störungen treten auf durch die Anwesenheit von Quecksilber, sowie größerer Mengen Kupfer und Silber, die ebenfalls extrahiert werden und mit Ammoniummolybdat fällbar sind; Quecksilbermolybdat kann jedoch durch Glühen verflüchtigt werden.

Zusammenfassung

Die Flüssig-flüssig-Extraktion des Bleis als Tri-n-butylammoniumjodoplumbat(II) erlaubt seine Trennung von den Erdalkalimetallen bis zu den Verhältnissen Pb:Ba:Sr:Ca = 1:20:10:5, sowie von den Ionen der Ammoniumsulfidgruppe, z.B. von der 30fachen Menge Mangan. Das Blei wird aus der nichtwäßrigen Phase mit Ammoniumsulfid gefällt und als Bleimolybdat bestimmt.

Literatur

[1] Ziegler, M.: Naturwissenschaften **45**, 622 (1958). — [2] Ziegler, M.: Naturwissenschaften **46**, 353 (1959).

Dr. M. Ziegler, Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Göttingen, Hospitalstr. 8—10

Aus der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Limburgerhof
der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

Bestimmung der herbicid wirkenden α,α-Dichlorpropion- und α,α-Dichlorbuttersäure

Von
H. Roth

(Eingegangen am 7. Februar 1961)

Die gut wasserlöslichen Natriumsalze der α,α-Dichlorpropion- und α,α-Dichlorbuttersäure finden heute zur Vernichtung von unerwünschtem Gräserwuchs weitgehend Anwendung. Es handelt sich dabei um die Bekämpfung von ausdauernden Gräsern (z.B. Quecken, Seggen und

anderen) im Ackerland sowie in stehenden Kulturen (Obstanlagen, Korbweiden- und Forstkulturen) und auf nicht kultivierten Flächen (Schilf an und in Gräben, vergraste Wege, Plätze u. ä.). Die herbicide Wirkung erfolgt vorzugsweise über das Blatt, zum Teil aber auch über die Wurzel. Das Natriumsalz der α,α-Dichlorpropionsäure ist unter der Bezeichnung Basfapon und Dowpon, das der α,α-Dichlorbuttersäure als Basinex im Handel. Beide Produkte sind in Einsatzmöglichkeit und Wirkung praktisch gleich.

Bei der technischen Chlorierung der Propion- und Buttersäure läßt es sich nicht vermeiden, daß zum Teil auch andere chlorierte Verbindungen (Mono- und Trichlorsäuren, Säurechloride und -anhydride) entstehen, weshalb der Wirkstoff nicht über das Chlor oder das Säureäquivalent bestimmt werden kann.

Die α,α-Dichlorpropionsäure, die α,α-Dichlorbuttersäure und ihre Salze werden bei der Hydrolyse mit kochendem Wasser oder verdünntem Alkali vorwiegend in die entsprechenden α-Ketosäuren gespalten. Unter den bei der Analyse beschriebenen Hydrolysenbedingungen entstehen aus α,α-Dichlorpropionsäure und ihrem Natriumsalz 70% α-Ketopropionsäure (Brenztraubensäure) und 30% α-Chloracrylsäure. Im gleichen Verhältnis wird aus der α,α-Dichlorbuttersäure α-Ketobuttersäure und α-Chlorcrotonsäure gebildet. Die Bestimmung der Wirkstoffe über die α-Ketosäuren ist spezifisch, da die in technischen Produkten in schwankenden Mengen enthaltenen Chlorierungsprodukte, wie α-, α,β-, β,β- und α,α,β-Chlorpropion- und die analogen Chlorbuttersäuren die nachstehend beschriebene colorimetrische Bestimmung der α-Ketosäuren als 2,4-Dinitrophenylhydrazone nicht stören.

Die Brenztraubensäure kann nach Marquardt u. Luce[1] auch maßanalytisch bestimmt werden, wobei mit Quecksilber(II)-nitrat das Anhydrid der 3,3-Bis-(hydroxymercuri-)-3-mercurinitrat-brenztraubensäure ausgefällt, mit Kaliumjodid umgesetzt und das gebildete Kaliumhydroxyd titriert wird.

Diese nur für α,α-Dichlorpropionsäure anwendbare maßanalytische Methode erfordert bei Reihenuntersuchungen mehr Zeit als die nachstehend beschriebene.

Prinzip der colorimetrischen Methode und Untersuchungsergebnisse

Die bei der Hydrolyse mit verdünntem Natriumhydroxid aus α,α-Dichlorpropionsäure oder α,α-Dichlorbuttersäure und ihren Salzen entstehenden α-Ketosäuren werden mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin zum entsprechenden Hydrazon kondensiert, das nach Entfernen des überschüssigen Dinitrophenylhydrazins photometriert wird. Optimale und konstante Ausbeuten an α-Ketosäuren werden nur bei genauem Einhalten der nachstehend beschriebenen Hydrolysenbedingungen erhalten. Da

die α-Ketobuttersäure langsamer als die Brenztraubensäure gebildet wird, hydrolysiert man die α,α-Dichlorbuttersäure mit stärkerer Lauge. Geringe Schwankungen der Farbstärke an verschiedenen Arbeitstagen lassen sich leicht eliminieren, wenn man die abgelesenen Färbungen nicht auf eine einmal aufgestellte Extinktionskurve bezieht, sondern bei jeder Tagesserie gleichzeitig eine oder zwei Kontrollanalysen mit reinen Testsubstanzen mitmacht und über diese den Wirkstoffgehalt der Untersuchungsprobe berechnet. Auf diese Weise können die beiden Herbicide in technischen Produkten bis auf $\pm$ 1% genau bestimmt werden. Die hohe Empfindlichkeit der Farbreaktion ermöglicht ferner, bis zu 0,1 ppm dieser Verbindungen auf und in Pflanzen nachzuweisen.

Im Zuckerrohr bestimmten Smith, Getzendaner u. Kutschinsky[2] nach Extraktion mit Benzol und chromatographischer Abtrennung von störenden Substanzen die α,α-Dichlorpropionsäure als Dinitrophenylhydrazon spektrophotometrisch. Die Autoren fanden, daß das zur Gräserbekämpfung in Zuckerrohrfeldern ausgebrachte α,α-dichlorpropionsaure Natrium im geernteten Zuckerrohr nicht nachzuweisen war. Wie unterdessen Untersuchungen der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Limburgerhof zeigten, werden α,α-Dichlorpropionsäure und α,α-Dichlorbuttersäure von Böden in 3—5 Wochen abgebaut.

Praktischer Teil

Reagentien

2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung. In einem 500 ml-Erlenmeyer-Kolben wird 1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 10 ml 2 n Salzsäure unter Umschütteln suspendiert. Zur Lösung der Substanz gibt man zuerst 5 ml konz. Salzsäure (D 1,19), dann noch 300 ml 2 n Salzsäure unter Umschwenken zu und filtriert von Verunreinigungen ab. Das Reagens ist monatelang haltbar.

2 n Salzsäure; 1 n Natronlauge;

20%ige Natriumcarbonatlösung, frisch hergestellt;

Toluol; 1%ige methanolische Methylrotlösung.

Testsubstanzen. *α,α-dichlorpropionsaures Natrium, α,α-dichlorbuttersaures Barium.* Die Herstellung analysenreiner Salze aus Rohsäuren ist nicht ganz einfach, weshalb Vorschriften für das Na-Salz der Dichlorpropionsäure und das Ba-Salz der Dichlorbuttersäure gegeben werden. Das Na-Salz der Dichlorbuttersäure zerfließt an der Luft, es eignet sich daher nicht als Testsubstanz.

Herstellung des Na-Salzes der α,α-Dichlorpropionsäure. Eine möglichst reine Rohsäure löst man in einem Rundkolben mit Schliff in dem $1^1/_2$fachen Volumen Aceton und bringt unter Wasserkühlung und Umschwenken die zur Neutralisation erforderliche Menge Natriumhydroxid (Plätzchenform) langsam ein. Nachdem man die letzte Portion Natriumhydroxid zugegeben hat, setzt man einen Rückflußkühler auf. Sobald die Hauptreaktion abgeklungen ist, wird im Wasserbad so lange weitergekocht, bis nahezu alles Natriumhydroxid gelöst ist (etwa 1 Std). Zu der noch heißen Lösung gibt man etwas geglühte Kieselgur und saugt bei schwachem Vakuum in einem vorgewärmten Büchner-Trichter durch ein Kieselgurfilter ab.

Die nun klare Lösung wird zum Auskristallisieren des Salzes in eine Schale gegeben und etwa 1 Std stehen gelassen. Dann wird der dicke Kristallbrei in einem

Büchner-Trichter mit vermindertem Sog abgesaugt und mit kaltem Aceton mehrmals gut gewaschen, um die überschüssige Säure zu entfernen. Das Salz wird, gut ausgebreitet, sofort bei 100—105° C im Trockenschrank getrocknet und dann im Exsiccator über P_2O_5 aufbewahrt; es muß vollständig von Feuchtigkeit befreit werden, da es sonst zerfließt. Das Salz besitzt keinen Schmelzpunkt. Bei 175 — 180° C tritt Zersetzung ein.

Aus der Mutterlauge kann durch Einengen im Vakuum in einem kochenden Wasserbad eine zweite Fraktion und sogar eine dritte gewonnen werden. Nicht reine Fraktionen werden am besten in der 3fachen Menge kochenden Acetons, das mit 4% Wasser versetzt wurde, gelöst und auskristallisieren gelassen. (Gegebenenfalls muß, wie vorstehend beschrieben, durch Einengen im Vakuum fraktioniert auskristallisiert werden.)

Liegt eine schlechte Rohsäure vor (unter 75% Reinheit), reinigt man sie durch Vakuumdestillation (KP 78° C bei 1 Torr); gegebenenfalls muß nochmals destilliert werden.

Herstellung der Kieselgurfilter. In Aceton wird Kieselgur suspendiert und durch einen Büchner-Trichter mit Papierfilter abgesaugt.

Herstellung des Ba-Salzes der α,α-Dichlorbuttersäure. 150 g möglichst reine α,α-Dichlorbuttersäure (KP 95—100° C bei 1 Torr) werden in einem Rundkolben in 300 ml Methanol gelöst. Unter Umschwenken und gegebenenfalls Kühlung werden dann 90 g Bariumoxid langsam in die Lösung eingetragen. Nach Lösen des Bariumoxids (gegebenenfalls muß erwärmt werden) soll die Lösung gerade noch lackmussauer sein. Es wird etwas geglühte Kieselgur zugegeben und über ein Kieselgurfilter bei schwachem Sog abgesaugt. Aus der nun klaren Lösung wird in einem Rundkolben mit Destillieraufsatz das überschüssige Methanol im Vakuum entfernt (Wasserbad von 50° C). Nach Einengen auf etwa ein Drittel des ursprünglichen Volumens zeigen sich am Hals des Kolbens die ersten Kristalle; nun wird außerhalb des Wasserbades bis zur vollständigen Ausfällung kalt weiter eingeengt. Sofort danach bringt man den Kristallbrei in einen Büchner-Trichter mit doppelter Lage von hartem Filterpapier und saugt vorsichtig trocken. Die Kristalle werden mit möglichst wenig gekühltem Methanol gewaschen und abermals vorsichtig trocken gesaugt. Nun wird das Salz sofort gut ausgebreitet in einen Trockenschrank gegeben und bei 100° C vollständig getrocknet. Sollte es bei dieser Temperatur zerfließen, ist es unrein oder noch zu feucht. Die Trocknung muß dann im evakuierten Exsiccator oder in einer Trockenpistole über P_2O_5 durchgeführt werden. Ist das Salz noch nicht vollkommen rein, wird 1—2mal umkristallisiert. Hierzu verwendet man am besten benzolvergälltes Äthanol und kocht im Wasserbad unter Verwendung eines Rückflußkühlers kurz auf. Zur Lösung das Salzes verwende man nicht mehr Alkohol als gerade notwendig ist. Dann wird heiß durch ein einfaches Filter abgesaugt und das Filtrat im Vakuum (Wasserbad) soweit eingeengt bis die ersten Kristalle erscheinen. Nun wird bis zur restlosen Fällung kalt eingeengt, durch ein doppeltes Filter weiter abgesaugt und, wie schon beschrieben, gewaschen und getrocknet.

Das sehr hygroskopische Salz muß stets im Exsiccator über P_2O_5 aufbewahrt werden. Das reine Salz schmilzt unter Zersetzung (Braunfärbung) bei 175° C.

Ausführung

Wie bereits gesagt wurde, wird die α-Ketobuttersäure langsamer als die Brenztraubensäure gebildet, weshalb man die α,α-Dichlorbuttersäure mit stärkerer Lauge hydrolysiert. Da ferner das Dinitrophenylhydrazon der α-Ketobuttersäure etwas farbschwächer als das der Brenztraubensäure ist, benutzt man zur Farbmessung Küvetten doppelter Schichtdicke.

Zuerst wird daher die Hydrolyse der beiden Wirkstoffe getrennt und anschließend die Bestimmung beider Ketosäuren gemeinsam beschrieben.

a_1) Hydrolyse der α,α-Dichlorpropionsäure oder des Na-Salzes. 1,0 g der Analysenprobe wird in einen 50 ml-Meßkolben eingewogen, in dest. Wasser gelöst und die Lösung mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Von sehr inhomogenem Untersuchungsmaterial wägt man größere Mengen ein und löst sie in der 50fachen Menge dest. Wasser. Da Kontrollösungen mit α,α-dichlorpropionsaurem Natrium oder mit α,α-dichlorbuttersaurem Barium in der Konzentration von 1,0 g in 50 ml dest. Wasser mindestens 2 Wochen haltbar sind, stellt man sich solche Lösungen her, wenn man öfter zu analysieren hat. Für gelegentliche Analysen ist es mit Rücksicht darauf, daß die reinen Salze nicht ganz einfach herzustellen sind, zweckmäßiger, sich Kontrollösungen mit 0,20 g der Salze in 10 ml dest. Wasser zu bereiten.

In jeden der für die Analysen- und Kontrollansätze benötigten Erlenmeyerkolben von 500 ml Inhalt werden 150 ml dest. Wasser und 2 ml n Natronlauge gebracht. Die Erlenmeyer-Kolben erhitzt man auf Drahtnetzen bis zum Kochen der verd. Lauge. In die kochenden Lösungen werden genau 5,0 ml der Untersuchungs- oder der Kontrollösung pipettiert. Dann entfernt man die Erlenmeyerkolben vom Drahtnetz, bedeckt sie mit einem Uhrglas und bringt sie sogleich in einen auf 110° C eingestellten Trockenschrank, in dem sie 3 Std verbleiben. Nach dem Abkühlen werden die Lösungen in 200 ml-Meßkolben mit dest. Wasser übergespült und mit dest. Wasser bis zur Marke ergänzt.

a_2) Hydrolyse der α,α-Dichlorbuttersäure oder des Na-Salzes. Da die freie Säure in Wasser unlöslich ist, führt man sie vorher in das gut lösliche Natriumsalz über. Dazu wägt man 1,0 g in einen 50 ml-Meßkolben ein und gibt etwa 30 ml dest. Wasser dazu. Nachdem man 1—2 Tropfen Methylrotlösung eingebracht hat, neutralisiert man mit 1 n Natronlauge und füllt mit dest. Wasser bis zur Marke auf.

Von diesem Ansatz oder einer wäßrigen Lösung von α,α-dichlorbuttersaurem Natrium (1,0 g in 50 ml) und der Standardlösung werden 5,0 ml in einen 200 ml-Meßkolben pipettiert. Nach Hinzufügen von 20 ml dest. Wasser und 3 ml 1 n Natriumhydroxidlösung wird der mit einem Uhrglas bedeckte Kolben 2 Std in einen Trockenschrank von 110° C gebracht. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser auf 200 ml aufgefüllt.

b) Bestimmung der α-Ketosäuren. Von den Hydrolysaten (200 ml) werden genau 5,0 ml in zylindrische Schütteltrichter von 50 ml Inhalt gebracht und 2,0 ml 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung zugegeben. Man schüttelt gut durch und läßt 20 min stehen. Dann bringt man 20 ml Toluol dazu und schüttelt 2 min kräftig. Sobald sich die Schichten getrennt haben, wird die wäßrige Lösung abgelassen. Zur restlosen Entfernung des überschüssigen Dinitrophenylhydrazins wird das Toluol noch zweimal mit 5 ml 2 n Salzsäure und einmal mit 15 ml dest. Wasser ausgeschüttelt. Nach Zugabe von 5 ml 20%iger Sodalösung wird 2 min kräftig geschüttelt. Die nun das Hydrazon enthaltende Sodalösung wird in 200 ml-Meßkolben abgelassen und das Toluol anschließend dreimal mit etwa 15 ml dest. Wasser nachgewaschen, das man in feinem Strahl gegen die Trichterwand und in das Toluol spritzt. Man schüttelt das Toluol noch ein zweites Mal mit 5 ml 20%iger Sodalösung aus und wäscht, wie zuvor beschrieben wurde, dreimal mit 15 ml dest. Wasser nach. Die in dem Meßkolben gesammelten Sodalösungen und Waschwässer werden mit dest. Wasser bis zur Marke ergänzt.

Nun wird die Farbstärke der Kontroll- und der Analysenlösungen in einem Photometer gegen Wasser abgelesen. Dazu benutzen wir das Photometer ELKO II von Zeiss mit Filter „S 38" bei einer Schichtdicke der Küvetten von 0,5 bzw. 1,0 cm.

c) Berechnung. Da die Farbstärke dem gebildeten 2,4-Dinitrophenylhydrazon proportional ist und mit gleichen Mengen Analysenprobe und Kontrollsubstanz gearbeitet wurde, ist die Berechnung, wie das folgende Beispiel mit α,α-dichlorpropionsaurem Natrium zeigt, einfach. Für die Kontrollösung wurde die Extinktion $E = 0{,}600$, für eine α,α-dichlorpropionsaure Na-Probe die Extinktion $E = 0{,}522$ abgelesen. $\%$ α,α-dichlorpropionsaures Na $= \frac{0{,}522 \times 100}{0{,}600} = 87$; $\%$ α,α-Dichlorpropionsäure $= 87 \times 0{,}8658 = 75$.

Analog berechnet man die $\%$ α,α-Dichlorbuttersäure aus den $\%$ Ba-Salz $\times$ 0,700.

Zusammenfassung

Zur Bestimmung von α,α-Dichlorpropion- und α,α-Dichlorbuttersäure, die als Natriumsalze zur Bekämpfung unerwünschten Gräserwachstums Anwendung finden, wird eine Analysenmethode beschrieben.

Das für makro- und mikroanalytische Untersuchungen geeignete Verfahren beruht auf der hydrolytischen Spaltung der α,α-Dichlorcarbonsäuren zu den entsprechenden α-Ketosäuren. Diese werden mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin zu gelb gefärbten Dinitrophenylhydrazonen kondensiert und photometrisch bestimmt. Das Verfahren, das für Serienuntersuchungen (Betriebskontrolle) entwickelt wurde, ist nach Abtrennung störender Substanzen auch für den Nachweis dieser Herbicide in biologischem Material geeignet.

Literatur

[1] Marquardt, R. P., u. E. N. Luce: Analyt. Chemistry **31**, 418 (1959); vgl. diese Z. **172**, 215 (1960). — [2] Smith, G. N., M. E. Getzendaner u. A. H. Kutschinsky: J. Agric. Food Chem. **5**, 175 (1957).

Dr. H. Roth, Badische Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

---

Chemistry Department, Government College, Dharmsala, Punjab (India)

Separations Involving Sulphides

II. Separation of Platinum, Gold, Rhenium and Pentavalent Antimony from Zirconium*

By

G. B. S. Salaria

(Received November 4, 1960)

In earlier publications[3], methods for the quantitative separation of alkaline earths from a number of elements forming thiosalts with 2 N sodium sulphide[6] have already been proposed. In this paper, procedures for estimating platinum, gold, rhenium and pentavalent antimony in the presence of zirconium are given.

* Part I: Salaria, G. B. S.: Z. analyt. Chem. **179**, 91 (1961).

Experimental

a) Separation of Platinum or Rhenium from Zirconium

Measured volumes of standard solutions of zirconium oxychloride[1] and platinic chloride[2] or potassium perrhenate[5] were mixed together, the free acid neutralized with ammonium hydroxide and treated with 60 to 70 ml of 2 N sodium sulphide reagent followed by a large excess of 12 N hydrochloric acid and 10—15 g of ammonium acetate (solid). The concentration of acid was adjusted at about 6 N. The mixture was heated to boiling to completely decompose the thiosalt of platinum or rhenium, and allowed to cool to room temperature. The precipitate of platinum sulphide or rhenium hepta-sulphide was filtered through a weighed sintered glass crucible (porosity 4) and washed with hot 6 N hydrochloric acid (retaining the filtrate for the estimation of zirconium) and then thoroughly with water. The precipitate of platinum or rhenium sulphide was further washed with ethanol and ether successively, sucked dry at the filter pump, dried in a vacuum desiccator for half an hour and weighed.

The filtrate was heated on a steam bath to remove hydrogen sulphide, and zirconium precipitated with cupferron or mandelic acid, ignited and weighed as ZrO_2.

20—40 mg of zirconium could be separated from 15 to 30 mg of platinum and 35—65 mg of rhenium. The metals were recovered with an accuracy of Zr 0.05 to -0.30% and Pt 0.0 to 0.15% or Re 0.02 to -0.23%.

b) Separation of Gold and Pentavalent Antimony from Zirconium

Standard solutions of zirconium oxychloride and auric chloride[4] or potassium hydrogen antimonate[2] were mixed together, free acid neutralized with ammonium hydroxide and treated with 55—65 ml of 2 N sodium sulphide reagent. The thiosalt of gold or antimony was decomposed with an excess of 3 N hydrochloric acid to give a final acidity of 1 N. The precipitate of auric sulphide or antimony pentasulphide was washed with hot 1 N hydrochloric acid (the filtrate reserved for the estimation of zirconium), washed thoroughly with water, ethanol and ether successively, dried in an air oven at 100—105° C for 1 hour and weighed.

In the filtrate zirconium was estimated as ZrO_2.

20—40 mg of zirconium could be separated from 20—40 mg of gold and 25 to 45 mg of antimony with an accuracy of Zr 0.02 to -0.35% and Au 0.00 to 0.13% or Sb 0.03 to -0.21%.

Summary

It has been shown that it is possible to separate and estimate quantitatively platinum, rhenium, gold or pentavalent antimony from zirconium by decomposing the thiosalts, formed by these elements with 2 N sodium sulphide reagent, with hydrochloric acid.

References

[1] Baudisch, O.: Chemiker-Ztg. **33**, 1298 (1909); cf. Z. analyt. Chem. **50**, 35 (1911). — Lundell, G. E. F., and H. B. Knowles: J. Ind. Engng. Chem. **12**, 344 (1920); cf. Z. analyt. Chem. **61**, 60 (1922). — Thornton, W. M., and E. M. Hayden: Amer. J. Sci. (4), **38**, 137 (1914). — [2] Salaria, G. B. S.: Anal. chim.

Acta (Amsterdam) **17**, 395 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **162**, 204 (1958). — [3] Salaria, G. B. S.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 244 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **167**, 49 (1959). — [4] Taimni, I. K., and R. P. Agarwal: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 312 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **143**, 294 (1954). — [5] Taimni, I. K., and G. B. S. Salaria: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 519 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **150**, 279 (1956). — [6] Taimni, I. K., and G. B. S. Salaria: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 28 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **150**, 279 (1956).

Dr. G. B. S. Salaria, Head of the Chemistry Dept., Government College, Dharmsala, Punjab (India)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Zur gravimetrischen Bestimmung von Beryllium empfiehlt I. Dema[1] die *Fällung als Berylliumcinamat* [Salz der Zimtsäure (β-Phenylacrylsäure)] und Wägung als BeO. Der Niederschlag setzt sich rasch ab und ist leicht zu filtrieren. Die Bestimmung gibt sehr genaue Resultate (maximaler Fehler 0,1 mg bei Anwendung von 0,17—29,0 mg Be). Alkali-, Erdalkalimetalle, Mn, Ni und Tl^I beeinträchtigen die Bestimmung nicht, dagegen müssen Fe und Al vor der Berylliumfällung entfernt werden (z. B. durch Fällung mit Ammoniumcarbonat). — *Ausführung.* Man bringt die zu untersuchende Lösung auf p_H 5,6—6,5, fügt je nach der Be-Menge 0,5—2 g Ammoniumchlorid zu und läßt dann 10%ige Lösung von Ammoniumcinamat bis zur vollständigen Fällung zufließen. Nach Absetzen des Niederschlages filtriert man durch ein Blaubandfilter, wäscht mit 2%iger Ammoniumcinamatlösung, glüht und wägt als BeO.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 485—486 (1960) [Rumänisch]. A. Kurtenacker

Zur quantitativen Trennung von Strontium und Calcium fällt L. I. Afanasieva[1] Strontium als Sulfat bei p_H 4,5 in Gegenwart von ÄDTA (800 mg auf 100 mg der Erdalkalioxide) unter Zusatz von Ammoniumsulfat (10 ml einer 10%igen Lösung auf 100—150 mg der Oxide). Man bringt auf ein Volumen von 30—35 ml und fällt in der Hitze tropfenweise mit Schwefelsäure bis zur Rotfärbung von Methylrot (p_H 4,5). Nach 20—30 min Stehen bei 70—80° C und 7 Std Stehen bei Raumtemperatur wird filtriert und 5—6 mal mit Wasser gewaschen. Die Bestimmung kann gravimetrisch als Strontiumsulfat oder maßanalytisch nach Auflösen in einer ammoniakalischen ÄDTA-Lösung durch Rücktitration des überschüssigen ÄDTA mit $MgCl_2$-Lösung erfolgen. Ist das Verhältnis Sr/Ca kleiner als 1:5, aber noch größer als 1:200, so wird die Lösung mit dem gleichen Volumen Äthanol versetzt, um die Kristallisation des Strontiumsulfats zu beschleunigen. Bei Gehalten von 1—20 mg Sr treten Abweichungen von maximal 0,3 mg auf. Die Methode eignet sich sehr gut zur Bestimmung des Strontiumgehaltes in Apatiten.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 564—567 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)

H. Wunderlich

Für die Bestimmung kleiner Mengen Cadmium neben Zink haben Z. Drabent und W. Wawrzyczek[1] eine indirekte Titrationsmethode entwickelt. Der in saurem Medium mit Reinecke-Salz gebildete Niederschlag[2] von der Formel

$Cd[Cr(NH_3)_2(SCN)_4)_2]$ wird alkalisch hydrolysiert, und die freigesetzten CNS^--Ionen, die dem Gehalt an Cd entsprechen, werden nach VOLHARD titriert. Die Bestimmung wird von den Ionen Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{4+}, As^{3+}, As^{5+} und Cu^{2+}, ferner in Gegenwart von Salpetersäure auch von den Ionen Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+, NH_4^+ und Li^+ nicht gestört. Es stören dagegen die Ionen Ag^+, Hg^+, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Tl^{3+}, Cu^+, Sn^{2+}, Au^{3+} und Pd^{2+}. Das Verfahren ermöglicht, das Cd auch neben 90fachem Überschuß an Zn mit einem durchschnittlichen Fehler von höchstens $\pm 2\%$ relat. zu erfassen, wenn nicht mehr als 30 mg Cd zugegen sind. — *Ausführung.* I.) *In Anwesenheit von Anionen, die säureunlösliche Silbersalze geben.* Man bringt die zu untersuchende Lösung mit 0,01 n Natronlauge auf p_H 5—6 und versetzt unmittelbar darauf mit der gesätt. Lösung von Reinecke-Salz. Nach 30 min Stehen in der Kälte wird der gebildete Niederschlag in ein dichtes Filter filtriert, dort mit kleinen Portionen (1—2 ml) von kaltem Wasser dreimal gewaschen und darauf mit verd. Natronlauge in den zur Fällung benutzten Becher zurückgespült. Man erwärmt die alkalisch gemachte Suspension 15 min lang zum Sieden, kühlt danach auf Raumtemperatur (der etwa abgeschiedene $Cr(OH)_3$-Niederschlag wird durch Abfiltrieren beseitigt), fügt der Lösung 2 Tr. Ammoniumeisen(III)-sulfatlösung zu, säuert mit 2 n Salpetersäure an und titriert die freigesetzten CNS^--Ionen nach VOLHARD auf die übliche Art. 1 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung entspricht 1,3995 mg Cd. — II. *In Abwesenheit von Ionen, die mit Ag^+ reagieren.* Die zu untersuchende Cd-Probe wird im 50 ml-Meßkolben mit 0,01 n Natronlaugelösung auf p_H 4—6 gebracht und mit einer bekannten Menge Reinecke-Salz versetzt. Nach 30 min Stehen in der Kälte füllt man bis zur Marke mit Wasser auf, filtriert, macht einen aliquoten Teil des Filtrates alkalisch, hydrolysiert in der Hitze und verfährt weiter wie unter I. Auf diese Art bestimmt man die überschüssige, in den Umsatz mit Cd^{2+} nicht eingetretene Menge Reinecke-Salz. Die ursprünglich in den Meßkolben zugefügte Menge dieses Salzes wird ebenfalls durch Titration nach alkalischer Hydrolyse festgestellt. Aus der Differenz beider Verbrauche an 0,1 n Silbernitratlösung ergibt sich der Gehalt der zu analysierenden Probe an Cd. 1 ml 0,1 $AgNO_3$-Lösung entspricht wieder 1,3995 mg Cd.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 201—205 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Landwirtschaftl. Hochsch., Olsztyn (Polen). — [2] MAHR, C., u. H. OHLE: diese Z. **109**, 1 (1937). M. Hřivnáč

Über die potentiometrische Titration von Quecksilber(I) mit Permanganat und umgekehrt von Permanganat mit Quecksilber(I) in Anwesenheit von Fluorid berichten I. M. ISSA und M. HAMDY[1] in Zusammenhang mit früheren Untersuchungen, in welchen dieselben Titrationen mit visueller Endpunktsbestimmung durchgeführt worden sind[2]. Das potentiometrische Verfahren hat den Vorteil, daß man mit größeren Hg^I-Konzentrationen arbeiten kann als bei visueller Titration, bei der die Farbe der Mn^{III}-Lösung in konzentrierteren Lösungen störend wirkt. Die optimalen Bedingungen für die potentiometrische Hg^I-Bestimmung mit Permanganat sind (bei der Titration von 10 ml Hg^I-Lösung mit 0,2 n Permanganatlösung) Zugabe von 2,5—10 ml 9 n Schwefelsäure und 10—100 ml 2%iger Natriumfluoridlösung bei 25—40° C. In der Nähe des Äquivalenzpunktes muß jeweils etwa 5 min zur Potentialeinstellung gewartet werden. Es können 25—616 mg Hg bestimmt werden gegenüber maximal 273 mg Hg bei visueller Titration in Gegenwart von Kupfersalz (zur Kompensation der Mn^{III}-Farbe). Für die umgekehrte Titration von Permanganat mit Quecksilber(I)-salz sind die günstigsten Bedingungen: Zugabe von 1,5—4 ml 9 n Schwefelsäure und 25—75 ml 2%iger Natriumfluoridlösung bei 25—40° C. 1,3 bis 32 mg Mn können mit Fehlern unter 1% bestimmt werden. In einer Tabelle der Originalarbeit sind die aus den Versuchen berechneten Werte für die formalen

Redox-Potentiale des Systems Mn^{7+}/Mn^{3+} in Abhängigkeit von der Säure- und der Fluoridkonzentration zusammengestellt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 558—566 (1960). Wissenschaftl. Fak., Universitäten Cairo und Assiut (Ägypten, UAR). — [2] Issa, I. M., H. Khalifa u. M. Hamdy: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 301 (1957); vgl. diese Z. **160**, 40 (1958). — Issa, I. M., M. Hamdy u. A. El Hadidy: Chemist-Analyst **47**, 44 (1958); vgl. diese Z. **168**, 147 (1959). A. Kurtenacker

Eine turbidimetrische Methode der Quecksilberbestimmung gründet H. Sikorska-Tomicka[1] auf die früher[2] beschriebene Fällungsreaktion mit Caprolactam in Gegenwart von Kaliumjodid in stark saurem Medium. Die Trübungsmessungen erfolgen am Pulfrich-Photometer unter Verwendung des grünen Filters L_2. Die Eichkurve, die im Konzentrationsbereich 0,3—1 mg Hg^{2+}/ml eine Gerade ist, muß für jede Serie der Messungen erneut aufgestellt werden, da sich die Lage der Eichungsgerade von Tag zu Tag um etwa 15% verändert. Die Hg^{2+}-Bestimmung wird nicht gestört durch CH_3COO^--, Cl^--, NO_3^-- und SO_4^{2-}-Ionen. Dagegen sind die Kationen Bi^{3+}, Cu^{2+}, Sb^{3+}, Sn^{4+}, Sn^{2+} und Cd^{2+} nur in Spuren zulässig. Das Verfahren liefert Resultate, die mit einem $\pm 3\%$igen relativen Fehler reproduzierbar und mit den Ergebnissen der maßanalytischen Methode nach Volhard gut vergleichbar sind. — *Ausführung.* In einen 10 ml-Meßkolben gibt man 1 ml der zu untersuchenden Probe (0,3—1,0 mg Hg^{2+} enthaltend), stellt in ein Eisbad, fügt nach 5 min Stehen tropfenweise 0,5 ml konz. Schwefelsäure unter starkem Rühren zu, beläßt noch weitere 5 min im Eisbad, versetzt dann die Lösung im Kolben nacheinander mit 0,5 ml 2%iger Kaliumjodidlösung, 2 ml 30%iger wäßriger Caprolactamlösung und 1 ml 2,5%iger wäßriger Lösung von Gummi arabicum, worauf man mit 2,5 n Schwefelsäure zur Marke auffüllt. Nach Durchmischen überträgt man den Kolben in einen auf 20°C gehaltenen Thermostat, wartet den Temperaturausgleich ab und mißt dann die optische Dichte in 1 cm-Küvetten gegen die gleichartig behandelte Reagentienlösung (ohne Hg^{2+}-Zugabe).

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 269—275 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lehrk. f. allg. Chem., Medizin. Akad., Białystok (Polen). — [2] Czerepko, K., u. H. Sikorska-Tomicka: Chem. analit. (Warszawa) **2**, 44 (1957). — Sikorska-Tomicka, H., J. Popowicz u. K. Czerepko: Chem. analit. (Warszawa) **2**, 262 (1957). — Sikorska-Tomicka, H., u. K. Czerepko: Chem. analit. (Warszawa) **2**, 168 (1957); **4**, 3 (1959); vgl. diese Z. **168**, 284 (1959); **171**, 213 (1959/60); **172**, 59 (1960); **176**, 380 (1960). M. Hřivnáč

Titration von Quecksilber(II)- und Nickelsalzen mit Cysteinlösung und von Cystein mit Quecksilber(II)-salzlösung beschreibt M. Wroński[1] in Zusammenhang mit zahlreichen früheren Arbeiten. — *Bestimmung von Cystein.* Man versetzt die 1—70 mg Cystein enthaltende Lösung mit 5 ml 1 n Natronlauge und 0,2 ml 0,1%iger Lösung von Dithizon in Äthanol, verdünnt mit Wasser auf 100 ml und titriert mit 0,005—0,05 n Lösung von o-hydroxyquecksilberbenzoesaurem Natrium oder $Hg(NO_3)_2$ bis zum Farbumschlag von Gelb nach Rot. Die Genauigkeit beträgt 0,2—1,0%. *Bestimmung von Quecksilber.* Zu einer Lösung von 50 mg Hg^{2+} in 100 ml Wasser werden 5 ml 1 n NH_4OH, 5 ml 3%ige Na_2SO_3-Lösung (zum Auflösen des gebildeten Niederschlags) und 1 ml einer 0,1%igen Lösung von Thiofluorescein in 0,2 n NH_4OH gegeben. Zu titrieren ist mit 0,03 n Lösung von Cystein in 0,1 n Schwefelsäure bis zur bleibenden Blaufärbung, die sich am Ende erst 2—3 sec nach Zugabe des letzten Tropfens einstellt. NaCl und Na_2SO_4 stören auch in hohen Konzentrationen nicht. *Die Bestimmung von Nickel* erfolgt analog. Als Indicator dient eine Lösung von Thiofluorescein, die mit der Lösung des Natriumsalzes der

o-Hydroxyquecksilberbenzoesäure entfärbt worden ist. Auf die Farbänderungen des Indicators ist sorgfältig zu achten. Die Genauigkeit der Metallbestimmungen beträgt 0,2%.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 511—512 (1960) [Polnisch]. Inst. f. chem. Technol. Univ. Łódź (Polen). H.-J. Drewitz

Den Einfluß der Anionen bei der flammenphotometrischen Bestimmung der Seltenen Erden, Er, Y, Eu und Yb untersuchen N. S. Poluektov und L. A. Ovčar[1]. Bei Zerstäubung von Yttriumsalzlösungen in eine Acetylen-Luftflamme durchläuft die Intensität der YO-Bande 613 nm im Konzentrationsbereich 0,01 bis 0,1 m ein deutliches Maximum. Verff. nehmen an, daß nach dem Maximum die Menge der Sauerstoffatome in der Flamme nicht mehr völlig zur Bildung von YO-Molekülen ausreicht und daher Suboxide auftreten. Die Intensität ist bei Zerstäubung von Nitrat geringer als bei Chlorid; durch Zusatz von Ammoniumchlorid zur Nitratlösung wird fast die Intensität der Chloridstrahlung erreicht. Verf. ziehen den Schluß daß bei der Zerstäubung von Nitraten das Yttrium infolge Bildung schwerflüchtiger Oxide nicht völlig in der Flamme verdampft. Die Sulfate der Seltenen Erden rufen eine ähnliche Depression hervor. Die Intensität der Europiumlinie 459 nm nimmt in Sulfaten um 40% gegenüber der Chloridlösung ab; die Intensität der Molekülbanden YO 613 nm, ErO 498 nm und Yb 398,8 sinkt in diesem Fall praktisch auf Null. Setzt man den Chloridlösungen Schwefelsäure oder Sulfate zu, wird die Depression ebenfalls beobachtet. Auf Grund von Versuchen nach einem Zwei-Zerstäuberverfahren sehen die Verff. die wahrscheinliche Ursache für die Wirkung der Schwefelsäure in der Bildung schwerflüchtiger Verbindungen während des Verdampfungsprozesses der Aerosolteilchen in der Flamme. Bei Phosphorsäure und Phosphaten werden ganz analoge Beobachtungen gemacht. Bei Er und Y wurde die größte Depression für das Verhältnis $Me:H_2SO_4 = 2:3$ gefunden und daraus geschlossen, daß sich Sulfate der Formeln $Me_2(SO_4)_3$ in der Flamme bilden. Bei Eu und Yb haben die schwerflüchtigen Sulfate die Formel $MeSO_4$. Für die Phosphate lieferten die Untersuchungen für alle 4 Elemente $MePO_4$.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 964—966 (1960) [Russisch]. Inst. allg. u. anorg. Chem. Akad. Wiss. Ukrain SSR. S. Eckhard

Über die komplexometrische Titration von Thorium mit Azofarbstoffen der Chromotropsäure als Indicatoren hat S. K. Datta[1] Untersuchungen angestellt. Die Versuche beziehen sich auf 3 von dem Verf. bereits früher[2] dargestellte Farbstoffe, nämlich auf die Kupplungsprodukte der Chromotropsäure mit diazotierter 1-Naphthylamin-5-sulfonsäure (SNADNS-5), diazotierter 1-Naphthylamin-6-sulfonsäure (SNADNS-6) und diazotierter p-Aminosalicylsäure (CHPADNS). Zur Thoriumbestimmung bringt man die zu untersuchende Thoriumnitratlösung (0,01—0,05 g Th) mit Acetatpuffer auf p_H 2,4—3, fügt 1,5 ml der 0,05%igen wäßrigen Farbstofflösung zu, verdünnt mit Wasser auf 30 ml, titriert mit 0,02 m ÄDTA-Lösung unter ständigem Schütteln bis zum Farbumschlag, fügt einen kleinen ÄDTA-Überschuß zu und titriert mit Thoriumnitratlösung zurück. Der Äquivalenzpunkt ist auf diese Art schärfer zu erkennen als bei der direkten Titration. Die Bestimmung wird nicht gestört durch Alkalimetalle, Hg, Ni, Co, Ce^{III}, Mn, Zn, Cr, U, dagegen stören unter anderem Fe, Zr, Ce^{IV}, Sn, Ag, Cu, Al, Phosphate, Fluoride und Oxalate. Bei Verwendung von CHPADNS als Indicator kann Th neben Eisen bestimmt werden, wenn man das Eisen mit Ascorbinsäure reduziert und unter Luftausschluß titriert. Die beiden anderen Indicatoren sind in diesem Falle nicht anwendbar.

[1] J. sci. indust. Res., B, **19**, 168—170 (1960). Chem. Labs., Victoria Government College, Coochbehar (Indien). — [2] Datta, S. K.: diese Z. **167**, 105 (1959).
A. Kurtenacker

Die komplexometrische Bestimmung von Thorium und Seltenen Erden nebeneinander erzielen Ju. A. Černichov, R. S. Tramm und K. S. Pevzner[1] dadurch, daß sie die Titration ohne vorherige Trennung bei verschiedenen p_H-Werten durchführen: 25 ml der sauren Probelösung, die neben Thorium und Seltenen Erden auch geringe Mengen an Al, Mn, Ca, Sr und Fe enthalten kann, werden mit 100 ml Wasser, 1 ml 5%iger Sulfosalicylsäurelösung und 0,5 ml 2%iger Ascorbinsäurelösung versetzt. Durch Zugabe von Ammoniak stellt man auf p_H 1,5 (gegen Universalindicatorpapier) ein und versetzt mit 10 ml Pufferlösung (p_H 1,6; HCl/KCl) sowie mit 0,5 ml Indicatorlösung (Xylenolorange oder Alizarinrot S mit Methylenblau). Dann titriert man in der Kälte Thorium mit 0,02 m ÄDTA-Lösung bis zum Indicatorumschlag. Anschließend stellt man durch Ammoniakzugabe auf p_H 4,0 ein, versetzt mit 10 ml Pufferlösung (p_H 4,5), erwärmt zum Sieden, versetzt nochmals mit 0,5 ml der Indicatorlösung und titriert die Summe der seltenen Erden und Mangan mit 0,02 m ÄDTA-Lösung. Der Mangangehalt wird getrennt bestimmt (1 mg Mn $\leqq$ 3,3 mg Oxid der Seltenen Erden). Die mitgeteilten Analysenwerte zeigen bei Gehalten von je etwa 10% Th und Seltenen Erden eine Schwankungsbreite von $\pm 0{,}1$% abs.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 921—924 (1960) [Russisch]. Staatl. Forschungs- u. Projektierungs-Inst. f. Seltene Metalle, UdSSR. H. Wunderlich

Die Bestimmung von Uran durch Säulenchromatographie nach F. H. Burstall und R. A. Wells[1] ist bei höherer Eisenkonzentration nicht verläßlich, daher wurde die Methode von T. Palágyi[2] abgeändert. In Gegenwart von Eisen wurde zur Elution 2 Vol.-% Salpetersäure enthaltendes Methylisobutylketon oder Isobutylacetat als geeignet befunden, weil diese das auf der aktivierten Cellulosesäule adsorbierte Eisen, auch Vanadium und andere Metallionen nicht lösen. Aus dem Eluat wird das organische Lösungsmittel durch Destillation entfernt, die wäßrige Lösung wird mit 2—3 ml konz. Schwefelsäure eingedampft, mit 20 ml Wasser verdünnt und nach Zugabe von 5 ml 1% Sulfit enthaltender 10%iger Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung wird Uran bei 470 nm photometrisch gemessen. Mit diesem Verfahren kann *Uran in Mineralien und Erzen* bestimmt werden.

[1] Analyst **76**, 396 (1951); vgl. diese Z. **137**, 34 (1952/53). — [2] Acta chim. Acad. sci. hung. **22**, 239—245 (1960). Zentralforsch. Inst. f. Chem., Ung. Akad. Wiss., Budapest. J. Plank

Zur Reinigung des Uranylnitrats von den aus den Zerfallsprodukten des Urans stammenden β- und γ-Strahlern eignet sich nach T. Urbański[1] die *selektive Extraktion mit Tri-n-butylphosphat*[2]. Das Uranylsalz wird in einem Gemisch von 4 n Salpetersäure und 3 m Fluorwasserstoffsäure gelöst (Konzentration etwa 300 g U/l), der Lösung wird annähernd 0,5 g festes Thoriumnitrat zugefügt, worauf man mit dem gleichen Volumen organischer Phase [40%ige Lösung von Tri-n-butylphosphat in Mepasin (hydrierte hochsiedende aromatenfreie Benzinfraktion)] 5 min lang schüttelt. Das Thorium wird samt seinen radioaktiven, im Uran anwesenden Isotopen (UX_1) in Form der Fluoride gefällt, das ^{234}Pa (UX_2) bleibt in der wäßrigen Phase in Form eines löslichen Fluorkomplexes samt anderen, durch das organische Lösungsmittel nicht aufgenommenen radioaktiven Verunreinigungen zurück; das Uran geht fast quantitativ in die organische Phase über. Der bei einfacher Extraktion erhaltene Reinigungskoeffizient (Verhältnis der Aktivität der organischen Phase zu der Aktivität der wäßrigen Phase) beträgt etwa $3 \cdot 10^3$, was für die erwähnte Aufgabe praktisch ausreicht. Die Zurückgewinnung des Uranylsalzes aus dem organischen Lösungsmittel erfolgt am einfachsten durch Fällen des Amoniumuranats mit 5%igem wäßrigem Ammoniak unter nicht zu starkem Rühren und durch Lösen des Niederschlages nach dem

Abfiltrieren in der berechneten Menge Salpetersäure. — In Abwesenheit von Flußsäure bekommt man auch bei konz. Uranlösungen keine befriedigenden Werte für den Reinigungskoeffizienten. Die beschriebene Reinigung des Uranylnitrats ist nicht von Dauer, die Aktivität des gereinigten Präparats nimmt vielmehr rasch wieder zu (während der ersten Stunde nach der Extraktion von 50 auf 75 Imp./min, nach 8 Std auf 400 Imp./min, nach 24 Std auf etwa 850 Imp./min).

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 283—288 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Kernforsch., Akad. Wiss., Warszawa (Polen). — [2] PEPPARD, D., G. ASSANOWICH, R. ATTEBERRY, O. DUTEMPLE, M. GERGEL, A. GNAEDIGER, G. MASON, V. MESCHKE, E. NACHTMAN, u. L. WINSCH: J. Amer. chem. Soc. **75**, 4576 (1953).

M. HŘIVNÁČ

Zur Analyse von Technetium-99 m und Ruthenium-103, 106 in Spaltprodukten haben D. L. LOVE und A. E. GREENDALE[1] die polarographische Reduktion an Quecksilber und die anschließende Bestimmung der γ-Strahlung des entstandenen Amalgams herangezogen. — *Arbeitsvorschrift.* Die Probe mit Molybdän-99 und Technetium-99 m wird zur Trockene eingedampft und mit genau 1 ml Grundlösung (1 m Natriumcitrat, 0,1 m Natriumhydroxid) aufgenommen, dann in die Polarographierzelle in Abb. 1 übergeführt und bei $-1{,}55$ V gegen die gesätt. Kalomelelektrode an der Tropfelektrode ($t = 4$ sec bei 40 cm Hg-Säule und $25° \pm 0{,}05°$ C) polarographiert. Die Zelle ist zuvor aus dem Behälter B mit etwas Tetrachlorkohlenstoff gefüllt. Die während genau 3 min angesammelten Quecksilbertropfen werden auf dem Stopfen 2 gesammelt, abgezogen, vom CCl_4 durch Absaugen befreit, zweimal mit etwa 5 ml Wasser gewaschen und schließlich in genau 1 ml konz. Salpetersäure aufgelöst, so daß die γ-Absorption durch Quecksilber konstant ist und der Tc-Gehalt aus der γ-Strahlung bestimmt werden kann. Trotz der notwendigen, ausführlich beschriebenen Korrekturen bei der Auswertung sind die Ergebnisse auf besser als 1% genau reproduzierbar, verschiedene Proben auf $\pm 1{,}2$% genau analysierbar, in bester Übereinstimmung mit zeitraubenderen radiochemischen Methoden. Ruthenium wird als einziges weiteres Radionukleid gleichzeitig reduziert und kann auf seine γ-Strahlung, d. h. auf den Gehalt im Quecksilber untersucht werden, sobald die Tc-Strahlung abgefallen ist. Allerdings sind Fehler von etwa 3% nicht vermeidbar, die sowohl beim Waschen des Amalgams wie durch Anhaften an Wandungen entstehen. Bei sämtlichen Bestimmungen muß sehr sorgfältig auf konstante Temperaturen ($25 \pm 0{,}05°$ C) und Tropfzeit ($4 \pm 0{,}1$ sec) geachtet werden. Ausführlich wird auch die Mindest-Strahlungsintensität für diese Methode behandelt.

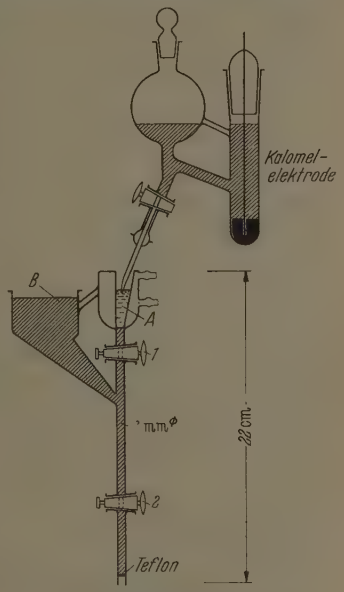


Abb. 1. Polographierzelle nach LOVE und GREENDALE

[1] Analyt. Chemistry **32**, 780—786 (1960). U.S. Naval Radiological Defense Lab., San Francisco, Calif., (USA).

K. CRUSE

Ein Verfahren zur photometrischen Mikrobestimmung von Cyanid und Rhodanid gründen G. S. Deshmukh und S. V. Tatwawadi[1] auf die Messung der intensiv gelben Farbe, die entsteht, wenn Cyanid oder Rhodanid mit Pyridin und Chloramin T (als Oxydationsmittel) reagiert. An Stelle von Chloramin T kann auch Hypobromit als Oxydationsmittel dienen, doch erfordert seine Unbeständigkeit die häufige Überprüfung des Wirkungswertes seiner Lösung. Die Reaktion vollzieht sich optimal bei p_H 9, die gelbe Farbe verschwindet schon bei p_H 7, ihre Intensität nimmt auch in stärker alkalischer Lösung rasch ab. Unter den unten angegebenen Arbeitsbedingungen erhält man gerade Eichkurven. Folgende Ionen stören auch in Konzentrationen von 2000 ppm nicht: Alkali-, Erdalkaliionen, Cd^{2+}, Te^{6+}, W^{6+}, Os^{8+}, ferner verschiedene Anionen. Dagegen stören viele Schwermetalle durch Niederschlagsbildung in der alkalischen Lösung. $S_2O_3^{2-}$, J^-, SO_3^{2-}, AsO_3^{3-}, NO_2^-, $B_4O_7^{2-}$ sind nur in kleinen Mengen zulässig. — *Ausführung.* Man versetzt die Cyanid- oder Thiocyanatlösung (1,7—22 ppm) mit 1 ml 20%iger wäßriger Pyridinlösung, und 0,5 ml 0,1 n wäßriger Chloramin-T-lösung, füllt mit Wasser auf 10 ml auf und mißt die Absorption nach 2 min bei 430 nm (Violettfilter).

[1] J. sci. indust. Res., B, **19**, 195—198 (1960). Chem. Labs., Banaras Hindu Univ., Varanasi (Indien). A. Kurtenacker

Über die photometrische Kieselsäurebestimmung als Molybdatokieselsäure haben W. Kemula und S. Rosołowski[1] Untersuchungen mit dem Ergebnis angestellt, daß 3 Arten der Molybdatokieselsäure existieren, die als α-, β- und γ-Molybdatokieselsäure bezeichnet werden. Die beiden ersten Formen entstehen bei Raumtemperatur, die α-Form bei p_H 4,6—4,0, die β-Form in stärker saurer Lösung. Die sehr beständige γ-Form bildet sich bei 30 min langem Erhitzen auf 100° C im p_H-Bereich 0—4. Sie hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4] \cdot n\,H_2O$, die Instabilitätskonstante ist $K = 2{,}0 \cdot 10^{-14}$. Die Absorptionskurve hat kein ausgesprochenes Maximum, der Absorptionswert bleibt aber im Bereich 285 bis 300 nm unverändert. Die γ-Form kann zur Bestimmung kleiner Siliciummengen dienen. Zur Aufnahme der Eichkurve gibt man in 50 ml-Kolben steigende Mengen Natriumsilicatlösung (entsprechend 0,07—0,98 mg Si) sowie je 10 ml 0,1 m Ammoniummolybdatlösung und soviel 2 n Schwefelsäure, daß nach dem Auffüllen zur Marke die p_H-Werte im Bereich 0—4,0 liegen. Man erhitzt 30 min auf 100° C und photometriert nach dem Abkühlen. Die Eichkurve ist schwach gekrümmt. Die Analysenfehler überschreiten nicht $\pm 3\%$. — Die γ-Molybdatokieselsäure ist zum Unterschiede von α- und β-Formen auch gegen hohe Citratkonzentrationen vollkommen beständig. Daher kann das Verfahren auch zur Bestimmung der Kieselsäure neben Phosphorsäure dienen, deren Molybdatkomplex durch Citronensäure glatt zerlegt wird.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 419—428 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. anorg. Chem., Univ. Warschau (Polen). A. Kurtenacker

Einen Vergleich von 16 Reagentien zur photometrischen Bestimmung von Zirkonium führen A. K. Babko und V. T. Vasilenko[1] durch. Verff. geben die Spektren (400—720 nm) von Komplexen des Zirkoniums mit Xylenolorange, Methylthymolblau, Eriochromcyanin, Brenzcatechinviolett, Phenylfluoron, Aluminon, Quercetin, Alizarin S, Hämatoxylin, Chloranilsäure, p-Nitrobenzolazobrenzcatechin, Stilbazo, Arsenazo, Säurechromblau, Thoron und p-Sulfobenzolazobrenzcatechin, sowie die der reinen Reagentien wieder. Als Maß für die Empfindlichkeit dienen die Steigungen der unter gleichen Bedingungen aufgestellten Eichgraden, gemessen im Maximum der Absorptionskurve des gefärbten Komplexes.

Die empfindlichsten Reagentien sind danach Xylenorange, Methylthymolblau, p-Nitrobenzolazobrenzcatechin und Phenylfluoron.

[1] Ukrain. chim. Ž. **26**, 514—518 (1960) [Russisch]. Inst. f. allgemeine u. anorg. Chemie Akad. Wiss. UkrSSR. H. WUNDERLICH

Zur Bestimmung von Ammoniak neben flüssigen Aminen haben N. BELLEN und Z. BELLEN[1] das Verfahren verbessert, das auf der Fällung von Ammoniak mit $Na_3[Co(NO_2)_6]$ als $Na(NH_4)_2[Co(NO_2)_6]$ beruht. Die Fällung wird am besten bei p_H 4,8 vorgenommen und braucht 30 min bis sie quantitativ ist. Es wird eine Genauigkeit von $\pm 1\%$ erreicht, auch wenn gleichzeitig Mono-, Di- und Triäthylamin oder die entsprechenden Methylamine jeweils in über doppeltem Überschuß vorliegen. — *Arbeitsvorschrift.* Man mischt die 0,1—0,35 g NH_4Cl enthaltende Lösung mit 25 ml gepufferter Reagenslösung (siehe unten) und läßt unter zeitweisem Rühren 30 min bei Raumtemperatur stehen. Dann filtriert man in einen mit Asbestpolster ausgelegten Filtertiegel, wäscht 5 mal mit 5 ml-Portionen Waschlösung (siehe unten) und bringt den Niederschlag samt Asbestfilter in den Kolben einer Ammoniakdestillationsapparatur. Nach Zugabe von 120 ml Wasser, einigen Siedecapillaren und 30 ml 30%iger Natronlauge destilliert man $^2/_3$ des Volumens in vorgelegte 50 ml 0,2 n Salzsäure und titriert schließlich den Säureüberschuß mit 0,2 Natronlauge unter Verwendung von Taschiro-Indicator zurück. — *Gepufferte Reagenslösung.* Man versetzt die Lösung von 25 g $Na_3[Co(NO_2)_6]$ mit 25 g Natriumnitrit und füllt mit Pufferlösung p_H 4,8 (8 Vol.-Teile 0,2 n Essigsäure + 12 Vol.-Teile 0,2 m Natriumacetatlösung) auf 200 ml auf. — *Waschlösung* (nur 1 Tag haltbar). Man versetzt die konz. Lösung von 0,35 g NH_4Cl mit 25 ml Reagenslösung, saugt nach 30 min ab, wäscht einige Male mit wenig Wasser und trocknet das $Na(NH_4)_2[Co(NO_2)_6]$ zwischen Filtrierpapier. 0,5 g dieses Salzes werden mit 25 ml Pufferlösung gut durchgemischt, zur Sättigung 2 Std stehen gelassen und dann filtriert.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 461—469 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Labor. f. Analyt. Chem., Inst. f. allg. Chem., Warschau. H.-J. DREWITZ

Volumetrische Bestimmung von Wismut mit Dalzin. N. K. DUTT[1] hat festgestellt, daß sich der Wismut-Dalzinniederschlag[2] sehr leicht in Aceton unter Bildung einer tief orangegefärbten Lösung löst. Diese reagiert quantitativ mit ÄDTA und der Endpunkt der Titration wird durch das Verschwinden der Gelbfärbung angezeigt. Unter Verwendung von 0,01 m Na_2ÄDTA-Lösung können 10 bis 50 mg Bi bestimmt werden.

[1] Sci. and Culture **25**, 695 (1960). Inorganic Chem. Labs., Univ. Coll. of Sci., Calcutta-9 (Indien). — [2] GUPTA, J., u. K. P. SEN SARMA: J. Indian chem. Soc. **28**, 89 (1951); vgl. diese Z. **139**, 438 (1953). H. KURTENACKER

Die photometrische Bestimmung von 10—100 μg Vanadium kann nach Versuchen von I. KRAUSZ[1] mit o-Hydroxychinolin in dem Wellenlängenbereich 430 bis 530 nm ausgeführt werden. Aus der Versuchslösung wird Vanadium mit o-Hydroxychinolin gefällt und mit reinem Chloroform extrahiert. Die Farbstärke ändert sich mit der Konzentration linear und ist beständig, besonders wenn zum Extrahieren mit Alkohol stabilisiertes Chloroform verwendet wird. Viele Fremdionen stören, daher wird Vanadium im Extrakt mittels Rundfilterchromatographie abgetrennt, der Vanadiumring mit der genügenden Menge Chloroform gelöst und die aufgefüllte Lösung photometriert. Es gelingt in dieser Weise Vanadium neben der 100fachen Menge Chrom oder der gleichen Menge Molybdän mit einem Maximalfehler von $\pm 3\%$ zu bestimmen. Wolfram und Kupfer stören.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **66**, 344—346 (1960) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Inst. Anorgan. u. Analyt. Chem. d. Univ. Budapest. J. PLANK

Die colorimetrische Bestimmung von Chrom(III) kann nach S. K. Majumdar und A. K. De[1] besonders vorteilhaft mit *2-Thenoyltrifluoroaceton* und Extraktion mit Benzol durchgeführt werden. Es stören Fe^{III}, Co, Ni, U, Bi, Tartrat und ÄDTA. Th und Zr, die ebenfalls stören, können vor der Extraktion von Cr bei p_H 1 extrahiert werden. Man bringt dann auf p_H 5,75 und bestimmt Cr. Eisen kann ebenfalls vorher in saurer Lösung (p_H 2) extrahiert werden, das Cr wird dann jedoch nur zu 80% wiedergefunden. Neben 2 mg Cr können 5 mg Ag und Al und 25 mg Hg^{II} und Citrat anwesend sein. Das Beersche Gesetz ist von 8—200 μg bei 430 nm erfüllt. Die Genauigkeit beträgt $\pm 2\%$. — *Ausführung.* Die wäßrige Probelösung mit 0,5—5,0 mg Cr^{III} wird mit 20 ml Acetatpufferlösung vom p_H 6 versetzt und sofort mit 10 ml 0,15 m TTA-Benzollösung 15 min geschüttelt. Die organische Phase wird in einen 25 ml-Meßkolben überführt. Man wäscht die wäßrige Phase 2mal mit je 5 ml Benzol nach und verdünnt die vereinigten Benzolextrakte zur Marke. Von dieser Lösung mißt man die optische Dichte bei 430 nm gegen einen Reagentienblindwert. — Liegt Cr^{VI} vor, so wird die schwach saure Lösung mit Natriumbisulfit bis zur Grünfärbung versetzt, der Überschuß an SO_2 weggekocht und nach dem Abkühlen der p_H-Wert 5,75 wieder eingestellt. Eisen(II) oder Jodid als Reduktionsmittel können hier nicht verwendet werden, da diese die anschließende colorimetrische Bestimmung stören.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1337—1339 (1960). Dep. Chem., Jadavpur Univ., Calcutta (Indien). Margot Zimmermann

Über die Bestimmung von Chromat neben Arsenat und Permanganat berichten Á. Kellner, L. G. Molnár und L. Szekeres[1]. *Zur Bestimmung von Chromat und Arsenat* nebeneinander versetzt man in schwefelsaurer Lösung mit Bromid und titriert das dem Chromat entsprechende freigewordene Brom in Gegenwart von Jodstärke mit Arsenigsäure-Maßlösung. Die gesamte Menge von Chromat und Arsenat wird nach dem bekannten jodometrischen Verfahren bestimmt. *Ist neben Chromat Permanganat anwesend,* wird in einem Lösungsanteil ihre gemeinsame Menge jodometrisch gemessen. Ein zweiter Lösungsanteil wird mit Soda und Wasserstoffperoxid versetzt, das überschüssige Wasserstoffperoxid zersetzt sich am Wasserbad wegen des ausgeschiedenen Mangandioxidhydrats rasch und nach Ansäuern mit Schwefelsäure und Zugabe von Kaliumjodid wird das freigesetzte Jod mit Natriumthiosulfat gemessen. Das Meßergebnis wird mit dem Korrektionsfaktor 1,015 multipliziert. Die Methoden können zur Schnellbestimmung dienen.

[1] Magyar Kémikusok Lapja **15**, 426—427 (1960) [Ungarisch]. Lehrst. für Chemie der Agrarwiss. Univ. Gödöllö (Ungarn). J. Plank

Zur Bestimmung kleiner Molybdänmengen empfiehlt W. Jędrzejewski[1] das kinetische Verfahren von K. B. Jacimirskij und L. P. Afanasjeva[2], das auf der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit der durch Molybdänspuren katalysierten Jodid-Wasserstoffperoxidreaktion beruht. Als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit dient das in gewissen Zeitabschnitten freigewordene Jod. Während aber die letztgenannten Autoren das Jod photometrisch bestimmen, zieht Jędrzejewski die amperometrische Messung unter Zuhilfenahme der Dead stop-Endpunktbestimmung vor. In kurzen Zeitintervallen (2—3 min) besteht lineare Abhängigkeit zwischen der Stromstärke (freigewordene Jodmenge) und der Zeit; die Stromstärke-Zeitkurven sind also Gerade, deren Neigungswinkel (α) von der Molybdänkonzentration abhängig ist. Für die Eichkurven werden die Werte von $tg\ \alpha$ gegen die Molybdänkonzentrationen aufgetragen. Die Eichkurven sind auch Gerade. Nach diesem Verfahren können $2{,}8 \cdot 10^{-8}$ bis $1{,}4 \cdot 10^{-7}$ g Mo/ml Lösung mit Fehlern

bestimmt werden, die kleiner sind als $\pm 6\%$. — *Ausführung.* Die Bestimmungen werden in der bekannten Dead stop-Apparatur durchgeführt. Als Elektroden dienen zwei glatte Platindrähte (Länge 9 mm, ⌀ 0,4 mm), an die ein Potential von 50 mV angelegt wird. Zur Aufnahme der Eichkurven füllt man in trockene Bechergläser 18, 16, 14, 12, 10 ml Wasser, je 2 ml 1 m Schwefelsäure, 1 ml 0,005 m Kaliumjodidlösung und 2, 4, 6, 8, 10 ml $3{,}7 \cdot 10^{-6}$ m $(NH_4)_2MoO_4$-Lösung. Nach Eintauchen der Elektroden und Inbetriebsetzen des Rührers läßt man 2 ml 0,0125 m H_2O_2-Lösung aus einer rasch auslaufenden Pipette zufließen und setzt gleichzeitig die Sekundenuhr in Gang. In gewissen Zeitabschnitten (15 sec) wird der Ausschlag des Galvanometers abgelesen (oder mit dem Polarographen „Radiometer" PO3k automatisch registriert). Die Werte $tg\,\alpha$ ergeben sich aus den in gleichen Zeiten erreichten Änderungen der Stromstärken oder aus den für die gleiche Änderung der Stromstärke erforderlichen Zeiten.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 207—214 (1960) [Polnisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Inst. f. anorg. Chem., Univ. Łódź (Polen). — [2] Ž. anal. Chim. **11**, 319 (1956); vgl. diese Z. **155**, 38 (1957). A. Kurtenacker

Bestimmung von Perjodat über den bei der Oxydation von Äthylenglykol gebildeten Formaldehyd. L. Maros, I. Molnár-Perl und E. Schulek[1] beschreiben in Zusammenhang mit ihren früheren Untersuchungen[2] eine Methode zur Bestimmung von Perjodat über den bei der Oxydation von Äthylenglykol gebildeten Formaldehyd. Die mit Schwefelsäure angesäuerte Perjodatlösung wird mit überschüssigem Äthylenglykol versetzt und der gebildete Formaldehyd mit dem Sulfit-Cyanidverfahren der Verff. gemessen. Die Genauigkeit beträgt $\pm 0{,}3\%$.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **66**, 342—344 (1960) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Acta chim. Acad. Sci. hung, **22**, 475—478 (1960). Inst. Anorg. Analyt. Chem., Univ. Budapest. — [2] Maros, L., u. E. Schulek: Acta chim. Acad. Sci. hung. **22**, 359 (1960). — Magyar. Kémiai Folyóirat **66**, 197 (1960); vgl. diese Z. **176**, 143 (1960). J. Plank

Zur extraktions-photometrischen Bestimmung geringer Eisengehalte in reinen Substanzen mit 1-Nitroso-2-naphthol verfährt man nach A. B. Blank und A. M. Bugakova[1] wie folgt: 10 g der Probe werden in 25 ml Ammoniumtartratlösung (siehe unten) gelöst, in einen 250 ml-Schütteltrichter übergeführt und mit 15 ml einer 10%igen Ascorbinsäurelösung versetzt. Man neutralisiert sofort durch Zugabe von Ammoniak, gibt 5 ml der Reagenslösung (siehe unten) hinzu und extrahiert nach 40—50 min zweimal mit 10 ml Isoamylalkohol. Die vereinigten Extrakte werden mit Isoamylalkohol auf 25 ml aufgefüllt und gegen einen Blindansatz photometriert (Rotfilter). Die Auswertung erfolgt mit Hilfe einer Eichkurve. Nach dieser Vorschrift ließen sich noch 0,7 ppm *Eisen in Natriumjodid* (reinst) und 1,7 ppm *in Weinsäure* p.a. bestimmen, wobei größere Mengen ($> 1:5$) an Ni, Co und Ag stören. Cu stört, wenn es in mehr als 80fachem Überschuß anwesend ist. *Ammoniumtartratlösung.* 7,5 g Weinsäure werden in etwas Wasser gelöst und mit Ammoniak nach Zusatz von 2—3 Tr. Phenolrotlösung neutralisiert. Man versetzt noch mit 15—18 Tr. Indicatorlösung und füllt mit Wasser zu 1 Liter auf. Vor Verwendung werden 100 ml dieser Auffüllung mit 2 ml einer 3%igen Natriumthiosulfatlösung versetzt. — *Reagenslösung.* 1 g 1-Nitroso-naphthol-2 wird in 120 ml 1 n KOH-Lösung gelöst und durch Extraktion mit Chloroform gereinigt. Dann wird die Lösung filtriert und mit Wasser zu 1 Liter aufgefüllt.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 605—609 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Allunions-Forsch.-Inst. f. chem. Reagentien, Zweigstelle Charkov (UdSSR).

H. Wunderlich

Zur quantitativen Bestimmung der papierchromatographisch getrennten Ionen von Kobalt, Kupfer, Zink, Cadmium, Blei und Barium empfehlen A. Lacourt und P. Heyndryckx[1] die photometrische Messung der Lichtabsorption bei 360 nm an den Metalloxinatflecken, die durch Besprühen der Chromatogramme mit einer acetonigen Lösung von 8-Hydroxychinolin erhalten werden (150 mg Oxin + 0,5 ml Eisessig + Aceton auf 100 ml). Die entsprechenden Teile des besprühten und bei 40° C getrockneten Chromatogramms werden in eine mit Wasser gefüllte Küvette gebracht, wobei eine beigelegte Glasplatte dafür sorgt, daß das Papier glatt am Küvettenfenster liegt. Dann wird photometriert. Die auf diese Weise gemessenen Extinktionen sind, außer beim Bleioxinat, hinreichend lange stabil, so daß das Verfahren zu quantitativen Mikrobestimmungen geeignet ist.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 473—474. Univ. Brüssel (Belgien).
H. Hartkamp

Zur maßanalytischen Bestimmung von Nickel in Gegenwart von Aluminium fällen I. Grecu, V. Handelsmann und E. Curea[1] das Aluminium mit einem Überschuß von Pyramidon als Hydroxid und anschließend das Nickel mit Rhodanid als $[Ni(C_{13}H_{17}ON_3)_2](SCN)_2$. Im Filtrat wird der Rhodanidüberschuß mit Silbernitrat zurücktitriert. — *Ausführung.* In einem 100 ml-Meßkolben säuert man die zu untersuchende Lösung mit 1—2 Tr. konz. Essigsäure an, fügt 25 ml (in Anwesenheit von Aluminium 35—40 ml) 4%ige Pyramidonlösung und einen Überschuß (etwa 50 ml) 0,1 n Ammoniumrhodanidlösung zu, füllt mit Wasser zur Marke auf, schüttelt 1—2 min um, läßt 15 min stehen und filtriert in eine trockene Bürette. Eine gemessene Menge 0,1 n $AgNO_3$-Lösung wird mit 25 ml Wasser verdünnt, mit 1—2 ml konz. Salpetersäure und 2 ml 30%iger Eisenalaunlösung versetzt und mit dem Filtrat aus der Bürette bis zum Farbumschlag Blau—Himbeerrot titriert.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 413—414 (1960) [Rumänisch]. (Mit dtsch., engl. u. franz. Zus.fass.) Lab. f. organ. Chem., Fakultät f. Pharmazie, Cluj (Rumänien).
A. Kurtenacker

Die Methoden zur Isolierung und Trennung der sechs Platinmetalle werden von F. E. Beamish[1] an Hand der bis Januar 1960 erschienenen Literatur (157 Literaturhinweise) ausführlich kritisch besprochen. Im einzelnen werden behandelt die Genauigkeit der Kuppelationsanalysen in ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Flußmittel sowie der Gewinnung und Aufarbeitung des Regulus, die Lösungsmittelextraktion vor der Kuppelation, die nassen Methoden zur Trennung der Platinmetalle und schließlich die Ionenaustauschverfahren und chromatographischen Trennungen.

[1] Talanta (Lond.) **5**, 1—35 (1960). Chem. Abt. d. Univ. Toronto, Ontario (Kanada).
A. Kurtenacker

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Das Verfahren zur Schnellbestimmung kleiner Kohlenstoffmengen in organischen Substanzen durch Leitfähigkeitsmessung nach H. Malissa[1] ist von W. Stuck[2] zu einer brauchbaren Schnellmethode weiterentwickelt worden. Von normalen organischen Verbindungen aller Art lassen sich innerhalb von 10—15 min Kohlenstoffmikrobestimmungen durchführen, die hinsichtlich ihrer Genauigkeit den mit einer herkömmlichen Verbrennungstechnik erhaltenen Analysenwerten nicht nachstehen. — *CO_2-Registrierung.* Eine der Hauptfehlerquellen der Apparatur (Hersteller: H. Wösthoff oHG., Bochum) ist die schlechte Reproduzierbarkeit

der Meßzellenfüllung; um nämlich eine konstante Empfindlichkeit zu erhalten, muß die Meßzelle immer mit der gleichen Laugenmenge beschickt werden. Das erreicht nun Verf. durch die Einführung einer „Destillatspülung": vor jeder Neufüllung wird die Meßzelle statt mit Lauge mit dest. Wasser ausgespült, und erst dann wird die genau abgemessene Menge Natronlauge einpipettiert. Etwa in der Meßzelle vorhandenes Wasser verursacht keine Empfindlichkeitsänderung, sondern bewirkt nur einen gegenüber der Vergleichsmeßzelle unterschiedlichen Anfangswiderstand, der durch einen zusätzlichen Regelwiderstand elektrisch ausgeglichen wird. Der Fehler, der sich aus einer geringen Kohlensäureabsorption im Öl der Pumpe ergibt, läßt sich dadurch weitgehend unterdrücken, daß man die zweckmäßige Empfindlichkeit für Vollausschlag (5 mg C) im Gerät durch die Verwendung eines größeren Teils der Verbrennungsgase (statt 2,5% nun 25%) bei niederer Meßzellenempfindlichkeit und Vorlage höherkonzentrierter Lauge (statt 0,002 n nun 0,02 n) einstellt. — *Schnellverbrennung.* Da sich Verbrennungsöfen, wie sie zur Stahlanalyse oder von Malissa zur C-Bestimmung im Ultramikromaßstab verwendet werden, für die organische Mikroanalyse nicht eignen, erprobte der Verf. mit Erfolg ein Quarzrohr von 40 cm Länge und einem Querschnitt von 20 mm. Als Rohrfüllung für Substanzen, die nur C, H und O enthalten, genügen einige Quarzwollepfropfen. Anderenfalls müssen aus den Verbrennungsgasen Halogene mit auf 700° C erhitzter Silberwolle und Schwefel mit Bleichromat gebunden werden; Stickoxide werden bei Zimmertemperatur von konz. Schwefelsäure absorbiert.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 553; vgl. diese Z. **160**, 297 (1958). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 421—428. Analyt. Lab., Farbenfabriken Bayer A.G., Werk Uerdingen. R. Fresenius

Die Kohlenstoffbestimmung in Chloroestern der Orthokieselsäure und in Alkylchlorsilanen nach dem Verfahren von A. P. Krešков und G. D. Nessonova[1] gibt nach Mitteilung von R. Piękós und A. Radecki[2] ganz unbrauchbare Resultate (Fehler bis zu mehr als 40% absolut). Das Verfahren beruht auf der Oxydation der organischen Verbindungen mit einem Gemisch von Chrom-, Schwefel- und Phosphorsäure unter Zugabe von festem Kaliumjodat. Das entstandene Kohlendioxid wird durch eine Waschflasche mit einer angesäuerten Lösung von Kaliumpermanganat und Kaliumjodat geleitet und anschließend in einer Bariumhydroxidlösung von bekanntem Gehalt absorbiert. Der $Ba(OH)_2$-Überschuß wird mit 0,1 n Salzsäure zurücktitriert. Die Ursache der Fehlresultate ist auf den Chlorgehalt zurückzuführen. Das Chlor wird beim Veraschen der organischen Verbindung in HCl und Cl_2 übergeführt, die ebenso wie CO_2 im Barytwasser absorbiert werden. Abhilfe kann geschaffen werden, wenn man vor das Absorptionsgefäß mit Barytwasser zwei Waschflaschen schaltet, die mit $AgNO_3$- und KJ-Lösung beschickt sind. Die Analysenfehler liegen dann auch bei hohen Chlorgehalten unter 2%.

[1] Ž. anal. Chim. 4, 220 (1949). — [2] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 125—128 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Abt. f. anorg. Chem., Fak. f. Pharmaz., Mediz. Akad. Gdansk (Polen). A. Kurtenacker

Zur Standardisierung der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl wurden von C. L. Ogg[1] Arbeitsvorschriften zusammengestellt und von einer größeren Anzahl Laboratorien getestet. Folgende *Arbeitsvorschrift* gab mit *Nicotinsäure* und *N-(Octadecyl)stearinsäureamid* ausgezeichnete Ergebnisse: Die Einwaage wird so bemessen, daß zur Titration 3—10 ml 0,01 oder 0,02 n Salzsäure erforderlich sind. Man bringt die Einwaage in ein 30 ml-Aufschlußkölbchen und fügt 1,9 (± 0,1) g Kaliumsulfat,

40 (± 10) mg Quecksilberoxid und 2,0 (± 0,1) ml konz. Schwefelsäure hinzu. Bei Einwaagen über 15 mg sind für je 10 mg zusätzliche Einwaage je 0,1 ml Schwefelsäure zuzusetzen. Man erhitzt die Aufschlußlösung 1 Std, kühlt ab und führt die Lösung in einen Destillationsapparat über. Dann beschickt man die Vorlage mit 5 ml gesätt. Borsäurelösung und 2—4 Tr. Indicatorlösung (*a* 2 Teile 0,2%ige alkoholische Lösung von Methylrot + 1 Teil 0,2%ige alkoholische Lösung von Methylenblau oder *b* 1 Teil 0,2%ige alkoholische Lösung von Methylrot + 5 Teile 0,2%ige alkoholische Lösung von Bromkresolgrün). Dann versetzt man die Aufschlußlösung mit 8—10 ml Natronlauge-Natriumthiosulfat (60 g Natriumhydroxid + 5 g Natriumthiosulfat-pentahydrat, verdünnt auf 100 ml). Man destilliert 15 ml ab, verdünnt das Destillat auf 50 ml (bzw. 25 ml, wenn mit 0,01 n Salzsäure titriert wird) und titriert bis zu einem violetten Farbton. — *Zur Analyse von N-N- und N-O-haltigen Verbindungen* wurde die folgende Arbeitsvorschrift getestet; sie ergab bei Aceton-2,4-dinitrophenylhydrazon und bei p-Nitrochlorbenzol zum Teil richtige, zum Teil zu tiefe Resultate. — *Arbeitsweise.* 5—10 mg Probe werden in einem 30 ml-Aufschlußkolben mit 0,2 ml Ameisensäure und 0,1 ml Salzsäure versetzt und im Wasserbad auf 80—85° C erhitzt, bis die Probe gelöst ist. Man gibt 80 mg Zinkpulver hinzu, schüttelt um und erhitzt 5 min im Wasserbad. Dann gibt man 40 mg Eisen dazu, schüttelt 2 min und erhitzt nach Zugabe von 0,1 ml Salzsäure und 0,15 ml Äthylalkohol weitere 5 min am Wasserbad. Hierauf gibt man in Intervallen von 5 min so lange 0,1 ml konz. Salzsäure hinzu, bis das Eisenpulver gelöst ist. Man versetzt nun mit 1 ml konz. Schwefelsäure, 0,65 g Kaliumsulfat, 16 mg Quecksilberoxid und 0,5 ml Schwefelsäure und digeriert 4 Std. Bei Einwaagen zwischen 10 und 20 mg Probe muß man die Menge an konz. Schwefelsäure verdoppeln.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 689—693 (1960). Eastern Utilization Res. and Development Div., U.S. Department of Agriculture, Philadelphia, Pa. (USA). G. Kainz

Eine photometrische Mikro-Kjeldahl-Methode zur routinemäßigen Stickstoffbestimmung beschreibt H. C. Burck[1]. Das Verfahren, das auf der direkten Farbbildung mit Neßlers-Reagens beruht, eignet sich besonders für Routineanalysen, da man in etwa 2 Std 24 Bestimmungen durchführen kann. Stickstoff in Nitro- und Nitrosogruppen wird nicht quantitativ erfaßt. — *Arbeitsweise für feste Substanzen.* Etwa 5—10 mg der stickstoffhaltigen Substanz werden auf einem Deckgläschen (18×18 mm), das in der Bunsenflamme rechtwinklig umgebogen wurde, eingewogen und mit höchstens 10 ml Wasser quantitativ in einen Veraschungskolben aus Duranglas 50 gespült, der am Hals mit einer 50,0 ml-Meßmarke versehen ist. (Man kann auch ohne Schaden das ganze Deckgläschen in den Kolben einbringen.) Nach Zugabe von 1,0 ml Schwefelsäure (D 1,84) und 2 oder 3 Siedeperlen erhitzt man auf einem Veraschungsrost erst langsam zum Abdestillieren des Wassers, danach 10 min heftig bei 240—260° C. Darauf läßt man 2—3 min abkühlen und tropft unmittelbar in die Flüssigkeit 2—4 Tr. 30%iges Perhydrol. Nun wird erneut 10 min erhitzt. Nach dem Abkühlen füllt man auf 50,0 ml auf und entnimmt eine abgemessene Probe mit erwartungsgemäß etwa 20—50 μg Stickstoff, die man in einen 50 ml-Meßkolben überführt. Nachdem man etwa 30 ml Wasser zugefügt hat, werden 2,0 ml Neßlers-Reagens (siehe unten, I) einpipettiert und aufgefüllt. Nach genau 15 min mißt man die Extinktion mit einem Eppendorf-Photometer bei 436 nm (oder mit einem Spektralphotometer bei 450 nm) gegen Wasser. Nach Abzug des gleichzeitig bestimmten Leerwertes wird der Stickstoffgehalt an Hand einer Eichkurve ermittelt. — *Arbeitsweise für Flüssigkeiten.* Eine Probemenge mit etwa 20—50 μg Stickstoff wird mit einer Pipette in den Kjeldahl-Kolben gebracht und wie vorstehend mineralisiert. Nach Zugabe des Perhydrols wird auch 10 min erhitzt, dann jedoch nach dem Abkühlen

mit 30 ml Wasser versetzt und mindestens 5 min in ein Eisbad gestellt. Unter gutem Umschwenken werden schnell nacheinander 2,0 ml Neßlers-Reagens (siehe unten, II) und 10,0 ml 5 n Natronlauge zugesetzt, auf 50,0 ml aufgefüllt, gut durchmischt und sofort wieder ins Eisbad gestellt. Nach genau 15 min wird die Extinktion wie oben gemessen und der N-Gehalt berechnet. — Dabei ist es wichtig, daß für beide Verfahren verschiedene Eichkurven angelegt werden müssen. Bei 24 festen Proben mit N-Gehalten von 9—15% weichen die gefundenen Werte von den berechneten um höchstens 0,2% ab, bei 20 geprüften Flüssigkeiten von 13% N-Gehalt ist die Abweichung 0,03%. — *Neßlers-Reagens.* I. Gleiche Teile von Lösung A und B (Merck 9011 und 9012, kurz vor Gebrauch bereitet; oder eine Ersatzlösung, die in 106 ml Wasser 10 g Quecksilber(II)-jodid, 7,5 g Kaliumjodid und 20 g Natriumhydroxid enthält. — II. Nur Lösung A oder die Ersatzmischung ohne 20 g NaOH und mit nur 53 ml Wasser.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 200—203. Inst. f. physiolog. Chem. u. Physikochem., Univ. Kiel. H. Garschagen

Zur unmittelbaren alkalimetrischen Bestimmung von Ammoniak bei dem Kjeldahl-Verfahren empfehlen E. Schulek, K. Burger und M. Fehér[1] als Vorlage frisch ausgekochtes und abgekühltes Wasser anzuwenden. Es wurde die partielle Dampftension von Ammoniaklösungen und der Ammoniakgehalt des Dampfraumes gemessen, woraus sich ergab, daß durch Absorption des ausgetriebenen Ammoniaks in Wasser der Fehler höchstens 0,05—0,08% beträgt. Der Sicherheit halber kann man als Vorlage einen enghalsigen Kolben verwenden und durch Auflegen von feuchter Watte, welche vor der Titration mit Wasser ausgespült wird, jeden Verlust vermeiden. In dieser Weise ist das Messen des Säureüberschusses in der Vorlage mit alkalischer Maßlösung überflüssig.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **66**, 250—251 (1960) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Inst. f. Anorgan. u. Analyt. Chem. Univ. Budapest. J. Plank

Gasströmungsgeschwindigkeiten insbesondere zur Kontrolle des Verbrennungsprozesses bei der Dumas-Stickstoffbestimmung lassen sich nach K. Eder[1] akustisch kontrollieren. Jede Gasblase, die die Quecksilberschicht im Azotometer durchbricht, erzeugt einen feinen Knackton, der sich mit einer Tonabnehmer-Verstärker-Lautsprecher-Anordnung zu einem lauten Ton verstärken läßt. Auch Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit eines Gases durch eine mit einer Flüssigkeit gefüllten Waschflasche lassen sich durch die Änderung der Tonfrequenz feststellen. — Die Tonabnahme am Azotometer bzw. einer Gaswaschflasche geschieht mit Hilfe eines Tonabnehmers, wie er bei Pickups verwendet wird. An Stelle des Saphirs befindet sich ein rechtwinklig nach unten gebogener Draht oder Metallstreifen. Das nach unten gebogene Drahtende wird mit Hilfe eines flexiblen Metallbandes, das durch den Zug einer Spiralfeder oder eines Gummibandes an die Wand des Azotometers angepreßt wird, an die Glaswand gedrückt (Abb. 1). Man kann

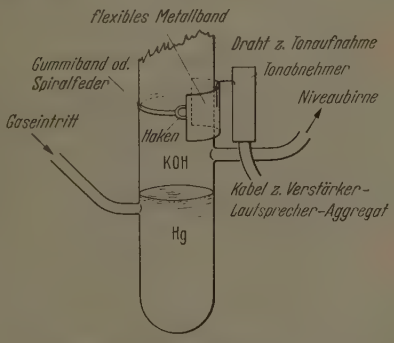


Abb. 1. Schema zur Tonabnahme am Azotometer, nach Eder

auch den Tonabnehmer in einen entsprechend konstruierten Halter der seinerseits auf verschiedene Weise an die Glaswand befestigt werden kann, einsetzen. Vom Tonabnehmer führt ein Kabel zu einem Verstärkergerät, wozu man z. B. ein Radiogerät verwenden kann.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 197—199. Lab. f. mikroanalyt. Chem., École de Chimie, Univ. Genf (Schweiz). R. Fresenius

Eine Methode der Sauerstoffbestimmung von organischen Verbindungen durch Messung des Gewichtsverlustes der Anhydrojodsäure empfehlen S. Mizukami und T. Ieki[1]. Die Anhydrojodsäure ist an der Luft beständig und bleibt lange Zeit verwendungsfähig. Nach den Beleganalysen von 13 organischen Substanzen mit Sauerstoffgehalten von 4—51% beträgt der maximale Fehler $\pm 0{,}3\%$ absolut.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 188—191. Res. Lab., Shionogi & Co., Ltd., Imafuku, Amagasaki, Hyogo-ken (Japan). H. Garschagen

Schwefelbestimmung nach Kaliumaufschluß. L. Mázor, L. Erdey und T. Meisel[1] modifizierten die Schwefelbestimmung nach W. Zimmermann[2]; sie titrieren das beim Aufschluß gebildete Sulfid unmittelbar in der Aufschlußlösung mit einer gemessenen Menge Hexacyanoferrat(III). Um eine gleichzeitige Oxydation des Sulfids durch Luftsauerstoff zu vermeiden, wird Alkalisulfit zugesetzt. Die Indikation des Endpunktes erfolgt mit Luminol (3-Amino-phthalsäurehydrazid). Der Leerverbrauch an 0,01 n Titrationslösung beträgt 0,20—0,25 ml und wird auf den Schwefelgehalt des verwendeten Kaliums zurückgeführt. Nichtflüchtige Verbindungen können im offenen Röhrchen aufgeschlossen werden. — *Arbeitsweise.* Nach dem Aufschluß zerstört man das Kalium mit 0,5—1,0 ml Methanol, versetzt mit 0,5 g Natriumsulfit und 8 ml 1 n Natronlauge und verdünnt auf 100 ml. Dann gibt man 2—3 ml 0,01%ige wäßrige Luminollösung hinzu und titriert in der Dunkelheit mit 0,01 n Hexacyanoferrat(III)-lösung, bis die Lösung voll luminesciert. Bei N-haltigen Verbindungen setzt man vor der Titration 8 Tr. 40%ige Formaldehydlösung hinzu.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 417—420. Inst. f. allg. Chem., Techn. Univ. Budapest (Ungarn). — [2] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **31**, 15 (1943). G. Kainz

Mikrobestimmung von Halogenen nach Aufschluß mit Kalium. L. Mázor, L. Erdey und T. Meisel[1] stellten fest, daß der Kaliumaufschluß von *nichtflüchtigen Verbindungen* auch im offenen Röhrchen durchgeführt werden kann, wenn man die Substanz mit Glaskügelchen überschichtet und darüber das geschmolzene Kalium fließen läßt. Das beim Aufschluß gebildete Chlorid titrieren die Verff. mit Silbernitrat gegen Variaminblau als Redoxindicator. — *Arbeitsweise.* Man zersetzt den Kaliumaufschluß mit Methanol, gibt 10 Tr. Perhydrollösung hinzu und desaktiviert die Kohleteilchen durch 5 min Kochen. Dann neutralisiert man mit Salpetersäure, fügt 10 ml Acetatpuffer (p_H 3,6) sowie 10 Tr. Indicatorlösung (siehe unten) hinzu und titriert mit 0,01 n Silbernitratlösung von Grau auf Violett. Bei jodhaltigen Substanzen muß man nach dem Kochen mit Perhydrol 0,1 g Magnesiumpulver zusetzen, um das zum Teil gebildete Jodat zu reduzieren. Bei *N-haltigen Substanzen* ist es notwendig, vor der Titration das beim Aufschluß gebildete Cyanid durch Kochen der angesäuerten Lösung zu entfernen. *Schwefel* allein stört nicht. Sind jedoch *Schwefel und Stickstoff* gemeinsam vorhanden, so verfährt man wie folgt: Man säuert die alkoholische Lösung etwas an, entfernt HCN und H_2S durch Kochen, alkalisiert mit Natronlauge, versetzt mit 10 Tr. H_2O_2-Lösung und kocht 5 min. Dann neutralisiert man wieder, fügt Indicator zu und titriert wie oben. — *Indicatorlösung.* 0,2 g Variaminblau B-Base werden mit wenig Wasser und mit 1—2 Tr. 0,1 n Ascorbinsäurelösung verrieben, bis der Brei

farblos ist. Dann gibt man 5 ml 1 n Natronlauge hinzu und schüttelt die Leukobase mit 20—25 ml Benzol aus. Die Benzollösung wird sodann mit 20 ml 20%iger Essigsäure gewaschen und dient als Indicatorlösung.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 412—416. Inst. f. allg. Chem., Techn. Univ. Budapest (Ungarn). G. KAINZ

Die Verwendung von Natriumnitrit zur Bestimmung von Halogenen in organischen Verbindungen nach der Kolbenverbrennungsmethode empfiehlt W. KIRSTEN[1]. — *Arbeitsweise bei Abwesenheit von Quecksilber.* Der 300 ml-Kolben wird mit 1 ml 5 n Essigsäure, 4 ml Wasser sowie 1 ml 2,5%iger wäßriger Natriumnitritlösung beschickt und mit Sauerstoff gefüllt. 30 mg Probe werden nach dem von W. SCHÖNIGER[2] entwickelten Verfahren verbrannt, der Kolben wird 30 min mechanisch geschüttelt. Den Inhalt des Kolbens führt man mit 2 ml 2,5%iger Hydrazinsulfatlösung sowie 3 mal je 3 ml Wasser in ein braunes Becherglas über und titriert potentiometrisch mit 0,02 n Silbernitratlösung. — *Arbeitsweise für Organo-Quecksilberverbindungen.* Der Verbrennungskolben enthält 5 ml 5 n Essigsäure und 1 g granuliertes Zink (20—30 mesh). Nach Durchführen der Verbrennung wie oben wird durch einen G3-Filtertiegel in ein braunes Becherglas filtriert und 3 mal mit je 3 ml Wasser nachgewaschen. Zum Filtrat gibt man 1 ml 2,5%ige Natriumnitritlösung, mischt gut, fügt nach 2 min 2 ml 2,5%ige Hydrazinsulfatlösung zu und titriert potentiometrisch mit Silbernitratlösung. Das auf dem Tiegel verbleibende Amalgam kann zur Quecksilberbestimmung in Salpetersäure gelöst werden. — Vom Verf. wird außerdem noch ein Verfahren zur *Mikrobestimmung von Chlor und Brom durch Verbrennung und nachfolgende Hydrierung* angegeben. Bis zu 5 mg der Probe werden verbrannt und hydriert[3]. Die hydrierten Halogene werden in 5 ml 0,1 n Natronlauge absorbiert. Man versetzt mit 0,2 ml 30%igem Wasserstoffperoxid und stellt 10 min in ein siedendes Wasserbad. Die heiße Lösung gibt man in ein braunes Becherglas, wäscht mit 1 ml 0,7%iger Natriumnitritlösung sowie 2×2 ml Eisessig nach, mischt gut durch, kühlt noch 1—2 min, gibt 1 ml 2,5%ige Hydrazinsulfatlösung zu und titriert potentiometrisch mit Silbernitratlösung. — Stickstoff, Schwefel und Phosphor stören nicht.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 272—274. Res. Lab., Pharmacia Ltd., und Med.-chem. Inst., Univ. Uppsala (Schweden). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 123; **1956**, 869; vgl. diese Z. **150**, 306 (1956); **154**, 158 (1957). — [3] KIRSTEN, W.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **40**, 170 (1953); vgl. diese Z. **140**, 300 (1953). H. GARSCHAGEN

Die gleichzeitige Mikrobestimmung von Fluor, Kohlenstoff und Wasserstoff in fluororganischen leichtflüchtigen Verbindungen beschreiben in Fortsetzung ihrer früheren Arbeiten[1] N. E. GELMAN, M. O. KORŠUN und K. I. NOVOŽILOVA[2]. Verff. beschreiben insbesondere die Probennahme und die von ihnen entwickelte Apparatur zur Verbrennung leichtsiedender Verbindungen. Proben mit einem Siedepunkt $> 20°$ C werden in Quarzcapillaren mit offenem Ende eingewogen, wobei das sich ausbildende Dampfpolster bewirkt, daß die Verdampfungsverluste je Minute maximal 0,02 mg betragen (Einwaagen zwischen 1,2 und 9,2 mg). Die Capillaren werden mit einer Pipette gegriffen, deren Spitzen als Kühlkammer mit Trockeneisfüllung ausgebildet sind. Proben mit KP $-45°$ bis $+20°$ C werden in einfache Quarzcapillaren eingefüllt und diese dann abgeschmolzen. Gasförmige Proben werden mit Hilfe einer Gasbürette abgemessen. Wegen weiterer Einzelheiten muß auf das Original und die zitierten Arbeiten der Verff. verwiesen werden.

[1] GELMAN, N. E., M. O. KORŠUN u. K. I. NOVOŽILOVA: Ž. anal. Chim. (russ.) **15**, 222, 342 (1960); vgl. diese Z. **179**, 388 (1961). — [2] Ž. anal. Chim. **15**, 628—634 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. elementarorganische Vbb. Akad. Wiss. UdSSR, Moskau. H. WUNDERLICH

Zur Bestimmung von Chlor in organischen Verbindungen haben E. C. Olson und A. F. Krivis[1] die Methode von W. Schöniger[2] modifiziert. Das bei der Verbrennung gebildete Halogenid wird coulometrisch mit elektrolytisch erzeugten Silberionen titriert. Das Verfahren ist mit Chlorbenzoesäure und Chlorpropamid getestet worden. — *Arbeitsweise.* Die Einwaage, die 1—2 mg Chlor enthalten soll, wird in üblicher Weise auf Filtrierpapier verbrannt. Als Absorptionslösung dienen 10 ml 0,2 m Natronlauge. 15 min nach der Verbrennung wird die Lösung in ein Becherglas übergeführt, in dem sich 65 ml Äthanol befinden. Man fügt 5 ml verd. Salpetersäure (1:10) hinzu und titriert mit elektrolytisch erzeugten Silberionen (Stromstärke 20 Milliamp.). Die Indikation des Endpunktes erfolgt mit einem Silberdraht als Indicatorelektrode und einer Kalomelelektrode als Bezugselektrode.

[1] Microchemic. J. **4**, 181—186 (1960). Upjohn Comp., Kalamazoo, Michigan (USA). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 123; vgl. diese Z. **150**, 306 (1956).

G. Kainz

Zur Bestimmung von Chlor (Brom) und Schwefel mit einer Einwaage verbrennen G. Giesselmann und I. Hagedorn[1] die Probe nach W. Schöniger[2]. Das gebildete Sulfat wird nach H. Wagner[3] mit Bariumperchlorat in 80%igem Isopropanol (Indicator: Thorin) und das Halogenid mit Silberperchlorat titriert (Indicator: Dichlorfluorescein). — *Arbeitsweise.* Zur Absorption der Verbrennungsprodukte werden 4 ml Wasser + 3 Tr. 30%ige Perhydrollösung vorgelegt. Dann wird der Kolbeninhalt 1—2 min erhitzt und mit 20 ml Isopropanol in einen Titrierkolben übergespült. Man setzt Thorin zu und titriert mit 0,01 n Bariumperchloratlösung. Zur austitrierten Lösung gibt man 2—3 Tr. Dichlorfluoresceinlösung (0,1%ig in Isopropanol), neutralisiert mit 0,1 n Natronlauge bis zur deutlich grünen Fluorescenz, gibt noch 1—2 Tr. mehr zu und titriert mit 0,01 n Silberperchloratlösung (siehe unten) auf Violettrosa. — *Herstellung der Silberperchloratlösung.* Man löst 1,378 g Silbercarbonat oder 1,159 g Silberoxid in der äquimolekularen Menge Perchlorsäure, die vorher durch Titration genau ermittelt wurde, verdünnt mit Wasser auf 50 ml, erhitzt zum Kochen und füllt mit Isopropanol auf 1000 ml auf.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 390—393. Univ. Freiburg/Brsg. — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 123; vgl. diese Z. **150**, 306 (1956). — [3] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 19; vgl. diese Z. **158**, 439 (1957).

G. Kainz

2. Qualitative und quantitative Analyse

Zur nassen Oxydation von organischen Verbindungen empfehlen G. F. Smith und H. Diehl[1] ein Gemisch von Perchlorsäure und Perjodsäure. In diesem Gemisch laufen folgende Reaktionen ab: 1. Perjodsäure geht unter Sauerstoffentwicklung langsam in Jodsäure über. 2. Jodsäure zerfällt unter Sauerstoffabgabe zu Jod bzw. 3. zu Jodperchlorat. 4. Konz. Perchlorsäure liefert beim Sieden allmählich Chlor und Sauerstoff. 5. Das bei 3. gebildete Perchlorat wird durch Chlor zu Jodsäure oxidiert. Die Verff. besprechen einige Anwendungen und erörtern in Diagrammen den Temperaturverlauf bei der Oxydation. — *Oxydation von Cellulose.* 1 g Cellulose wird mit 15 ml 68%iger Perchlorsäure und 1,5 g para-Perjodsäure versetzt und allmählich bis zum Einsetzen der Reaktion (40—50° C) erhitzt. Durch die exotherme Reaktion steigt die Temperatur auf 100—110° C. Zur vollständigen Oxydation erhitzt man noch 2—5 min zum Sieden. — Bei der *Oxydation von Wolle* beträgt die Oxydationsdauer 5 min, die Höchsttemperatur 170° C. — Die *Oxydation von tierischem und chromgegerbtem Leder* dauert 14—15 min, die maximale Temperatur ist 175° C. — *Oxydation von Kohle.* Man setzt Chromsalz zu und oxidiert

30 min. Bei Zusatz von Vanadiumpentoxid genügen 15 min. — *Oxydation von Anthrazit.* Bei 70,0%iger Perchlorsäure sind 60 min, bei 71,3%iger Perchlorsäure 20 min Oxydationszeit erforderlich; Temperatur 200° C. — *Oxydation von Nylon.* 14 min bei 145° C. — *Oxydation von Harnsäure.* Man erhitzt 5—6 min in Anwesenheit von Vanadiumpentoxid auf 150° C. — *Oxydation von Methylmethacrylat.* Vanadiumpentoxidzusatz, Oxydationsdauer 16—17 min; Temperatur 200° C. — *Oxydation von Polyäthylen.* Nach Zusatz von Cer(IV)-salz erhitzt man 10—15 min auf 200° C.

[1] Talanta (London) **4**, 185—193 (1960). Noyes Lab., Univ. Illionois, Urbana und Iowa State Univ., Ames (USA). G. KAINZ

Eine neue Methode zur Mikrobestimmung von Alkoxylgruppen durch Verbrennung beschreibt M. FUKUDA[1]. Die quantitative Bestimmung der Alkoxylgruppen und deren qualitative Unterscheidung können damit gleichzeitig ausgeführt werden. Das Alkyljodid, das durch Hydrolyse der Substanz mit Jodwasserstoffsäure entsteht, wird in ein Verbrennungsrohr destilliert und an einem Platinkontakt im Luftstrom verbrannt. Jod wird an einem Silbernetz und Kohlendioxid in einem Natronasbeströhrchen gebunden und beide werden gewogen. Der Alkoxylgehalt der Substanz wird aus der Jodmenge berechnet. Die qualitative Unterscheidung der Alkoxylgruppen ergibt sich aus dem Molekülverhältnis zwischen Kohlendioxid und Jod. Die Methode ist genau und sehr einfach. Eine große Anzahl von Analysen je Tag ist leicht durchführbar. Das Verfahren kann auch zum einfachen Nachweis von Alkoxylgruppen dienen. — Einzelheiten über Arbeitsweise und Apparatur sind der mit 6 Abbildungen versehenen Originalarbeit zu entnehmen.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 448—459 (1960). Pharmac. Fac., Univ. Osaka (Japan). H. GARSCHAGEN

Über einige Fehlermöglichkeiten bei der Alkoxylbestimmung nach F. VIEBÖCK und H. SCHWAPPACH[1] berichten B. BUDĚŠÍNSKÝ und J. KÖRBL[2]. So wird das in der Vorlage entstandene Jodid bei ungenügender Pufferung mit Natriumacetat nur unvollständig zu Jodat oxydiert. Ein weiterer Minusfehler kann bei der Reduktion des überschüssigen Broms (mit Ameisensäure) entstehen, wenn man zuviel Ameisensäure verwendet. In zu stark saurer Lösung wird nämlich Jodat durch Ameisensäure reduziert. Die Verff. empfehlen daher, stets eine konstante Menge Ameisensäure zuzusetzen. Weiterhin darf die Konzentration der Waschlösung einen gewissen Wert nicht überschreiten (Cadmiumthiosulfat: 4%, Natriumantimonyltartrat 10% und Ascorbinsäure-Bleiacetat 6%). Die Verff. schlagen auch eine modifizierte Apparatur vor (Abbildung im Original). — *Arbeitsweise.* In den Reaktionskolben der Zeisel-Apparatur gibt man 100 mg Phenol, 30 mg roten Phosphor und 2 ml Jodwasserstoffsäure und kocht etwa 10 min am Rückfluß. Dann bringt man 3 mg Probe ein, beschickt den Wäscher mit 10%iger Natriumantimonyltartratlösung und die Vorlage mit 6 ml Brom-Eisessig (20 g Natriumacetat-trihydrat + 1,0 ml Brom + 190 ml Eisessig). Man leitet nun 25 ml Stickstoff/min durch die Apparatur und kocht die Reaktionslösung 15 min lang. Hierauf läßt man die Brom-Eisessiglösung in einen Schliffkolben, in dem sich 10 ml 20%ige Natriumacetatlösung befinden, abfließen und spült die Vorlage mit 10 ml Wasser nach. Dann setzt man 1,5 ml 2,1%ige Ameisensäure hinzu und schüttelt, bis die Lösung farblos ist. Man säuert mit 5 ml 2 n Schwefelsäure an, gibt 0,1 g KJ zu und titriert nach 5 min mit 0,02 n Natriumthiosulfatlösung.

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2818 (1930); vgl. diese Z. **91**, 359 (1933). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 369—377. Forschungsinst. f. Pharmaz. u. Biochem., Prag (ČSSR). G. KAINZ

Die Acetylgruppenbestimmung in organischen Verbindungen nach E. Wiesenberger[1] wurde von T. Onoe[2] überprüft und modifiziert. Als Lösungsmittel für die Probe wird Dioxan verwendet. Die Verseifung erfolgt mit 50%iger Schwefelsäure am siedenden Wasserbad. Zur Verseifung von *Acetanilid* benötigt man etwa 5 min, für *Phenacetin* 7 min und für *Pentaacetylglucose* 17 min.

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **33**, 51 (1948). — Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 127; vgl. diese Z. **147**, 155 (1955). — [2] Jap. Analyst **9**, 479—482 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Takamine Res. Lab., Sankyo Co., Ltd. (Japan).
G. Kainz

Die Bestimmung von 3-Chlorpropen ist nach Umsetzung mit *Quecksilberacetat* titrimetrisch möglich, wie K. L. Mallik[1] berichtet. Als Katalysator bei der Methoxymercurierung dient Perchlorsäure. Die Umsetzung ist dann in 15 min quantitativ erfolgt. — *Ausführung.* Die methanolische Probelösung mit 0,05 bis 0,1 Mol/l 3-Chlorpropen wird in Glasstopfenflaschen eingewogen und mit einer bekannten überschüssigen Menge 0,1 m Quecksilberacetatlösung in Methanol versetzt, die 0,005—0,01 m an Perchlorsäure ist. Nach 15 min langem Stehen bei Raumtemperatur gibt man 1—2 Tr. 0,2%ige Diphenylcarbazonlösung in Äthylalkohol zu und titriert mit eingestellter butylalkolischer Salzsäure (Verbrauch b ml). Ein weiterer Ansatz aller Reagentien ohne 3-Chlorpropen wird genauso titriert (Verbrauch a ml). Die Berechnung geschieht dann nach $(a - b) \cdot N/1000$ = Mole 3-Chlorpropen (N = Normalität der Salzsäure).

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1369—1370 (1960). Coates Chem. Labs., Univ. Baton Rouge, La. (USA).
Margot Zimmermann

Die Trennung und Bestimmung niederer aliphatischer Carbonylverbindungen führt G. E. Zaikov[1] durch Chromatographie der 2,4-Dinitrophenylhydrazone an acetyliertem Papier durch, wobei Hexan, Heptan oder Nonan als Fließmittel verwendet werden. Die nach Entwicklung auftretenden Flecken werden ausgeschnitten und mit 5 ml 5%iger methanolischer Kalilauge extrahiert. Die Extinktion der rotgefärbten Lösung wird photometrisch bestimmt ($\lambda = 400$ nm), hieraus läßt sich der Carbonylgehalt an Hand einer Eichgeraden ermitteln, welche für alle Carbonylverbindungen gilt, wenn man die Extinktion als Funktion der *molaren* Konzentration aufträgt.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 639—642 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. chemische Physik, Akad. Wiss. Moskau (UdSSR).
H. Wunderlich

Zum Nachweis von Aldehyden ist nach V. Anger und G. Fischer[1] die Farbreaktion mit *Indol* gut geeignet. Es entstehen rosa bis rot gefärbte Verbindungen. Die Erfassungsgrenzen liegen bei den verschiedenen Verbindungen zwischen 0,0001 und 10 µg. Ketone stören diesen Nachweis nicht, da nur schwach gelb gefärbte Kondensationsprodukte mit einer Empfindlichkeitsgrenze von 200 µg entstehen. Das Indol muß besonders rein sein. Es wird aus Benzol oder Petroläther umkristallisiert und in konz. Salzsäure suspendiert. Das Reagens ist nur 15 min haltbar. Das Indol darf nicht mit Salzsäure allein schon beim Erhitzen eine rosa Farbe entwickeln. — Zur *Ausführung des Nachweises* wird 1 Tr. der Probelösung mit 5 Tr. Indolreagenslösung versetzt und in einem Wasserbad erwärmt, bis eine rosa-orange Färbung auftritt. Ein Blindversuch muß auf jeden Fall gleichzeitig ausgeführt werden. Zahlreiche organische Lösungsmittel enthalten Spuren von Aldehyden, ebenso ungesätt. Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexen. Die verwendeten Lösungsmittel sind deshalb vorher zu prüfen. Im Original sind für über 20 Aldehyde Nachweisgrenze und Färbung angegeben.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 592—596. Forsch. Lab., Fa. Loba-Chemie, Wien.
Margot Zimmermann

Die 2,4-Dinitrophenylhydrazone von gesättigten Aldehyden, gesättigten Methylketonen, 2-Enolen und 2,4-Dienolen trennen E. A. Corbin, D. P. Schwartz und M. Keeney[1] gaschromatographisch an Acetonitril oder 2-Chloräthanol auf Celite. Eluiert wird mit Hexan (gesättigt mit Acetonitril oder 2-Chloräthanol) in 10 ml-Fraktionen, die sofort spektrophotometrisch im Beckman-Spektrophotometer B untersucht werden (355 nm für gesätt. Aldehyde, 340 nm für gesätt. Methylketone, 335 nm für 2-Enole und 370 nm für 2,4-Dienole). Die Elution wird unter Überdruck (0,07—0,1 at) ausgeführt. In 1 Std können so 50 10 ml-Fraktionen abgenommen und spektrophotometriert werden. An beiden Kolonnen zeigen die Retentionsvolumina eine fast lineare Abhängigkeit von der Kettenlänge für alle untersuchten Verbindungsklassen.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 322—329 (1960). Dairy Products Lab., Agric. Res. Service, Washington, D.C. (USA). Margot Zimmermann

Bestimmung von Acetaldehyd. Die Reaktion von Acetaldehyd mit Schiffschem Reagens ist die Grundlage einer von I. A. Capuano[1] entwickelten indirekten, schnellen und zuverlässigen Acetaldehydbestimmung im Konzentrationsbereich 0—1,2% in wäßrigen Lösungen, die unter Umständen *mit Aceton, Butanon-2, Methylacetat u. a. verunreinigt* sind, indem die entstandene schweflige Säure kontinuierlich konduktometrisch (Differentialmethode) gemessen wird. Fließdiagramm, Schaltbild der Wechselstromleitfähigkeitsmeßbrücke und Skizze der Durchflußleitfähigkeitszelle sind gegeben und ausführlich beschrieben. Ein Schreiber mit 2 Meßbereichen (5 und 20 mV) registriert die Meßwerte. Die Temperatur wird konstant gehalten (35° C). Die mitgeteilten Ergebnisse sind sehr gut. Die Reproduzierbarkeit ist ± 0,003 Vol-% bei 0,38 Vol-% Gehalt. Andere wasserlösliche Aldehyde (z. B. *Formaldehyd*) werden miterfaßt. Organische Säuren und andere dissoziierende Substanzen stören.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1025—1027 (1960). Engng. Dept., Union Carbide Olefins Co., South Charleston, W.Va. (USA). E. Bankmann

Die gaschromatographische Bestimmung von niederen Fettsäuren führen M. L. Vorbeck, L. R. Mattick, F. A. Lee und C. S. Pederson[1] aus. Die Fettsäuren werden nach R. Roper und T. S. Ma[2] mit Diazomethan in die Methylester übergeführt und dann nach einer modifizierten Methode nach B. M. Craig und N. L. Murty[3] in 28 min getrennt. Eine 3 m lange Kolonne aus rostfreiem Stahl (0,6 cm ⌀) wird mit Butandiolsuccinatpolyester[3] auf Chromasorb (Johns-Manville, 60—80 mesh) gefüllt. Die stationäre Phase wird wie folgt hergestellt: Man löst 5 g Polyester in 200 ml Aceton und mischt mit 25 g Chromasorb. Das Aceton wird auf dem Dampfbad entfernt und das Gemisch bei 110° C 6 Std im Ofen getrocknet. Die Trennung wird bei 92° C und einem Heliumgasstrom von 40 ml/min durchgeführt. Es wird der Aerograph-Gaschromatograph Modell A-100 verwendet. Der Brückenstrom beträgt 210 Milliamp., ein Varian-10 mV-Recorder wird so umgeschaltet, daß bei 1 mV die volle Empfindlichkeit ausgenutzt wird. — Mit der gleichen Säule können die höheren Fettsäuren bei 216° C und 60 ml/min analysiert werden.

[1] Nature (London) **187**, 689 (1960). New York State Agric. Exp. Station, Cornell Univ. Geneva, N.Y. (USA). — [2] Microchemic. J. **1**, 245 (1957). — [3] J. Amer. Oil Chemists Soc. **36**, 549 (1959); vgl. diese Z. **176**, 385 (1960).
Margot Zimmermann

Die gaschromatographische Untersuchung von unveresterten niederen Fettsäuren (C_4—C_{10}) nehmen C. J. F. Böttcher, G. F. G. Clemens und C. M. van Gent[1] mit einem von J. E. Lovelock[2] beschriebenen β-Strahlen-Ionisationsdetektor

vor. LOVELOCK hatte mit diesem Detektor außer Alkoholen, Ketonen, Äthern und aromatischen Kohlenwasserstoffen Fettsäuremethylester untersucht und gefunden, daß die relative Massenempfindlichkeit mit steigendem Molekulargewicht abnimmt und über 200 einem konstanten Wert zustrebt. Verff. stellen nun fest, daß diese Gesetzmäßigkeit für freie Fettsäuren nicht gilt. Hier steigt die relative Massenempfindlichkeit mit dem Molekulargewicht an und erreicht über 150 einen konstanten Wert. Dieser Effekt, den man auch bei halogenierten und Nitroverbindungen findet, wird möglicherweise durch die freien Elektronen der Carboxylgruppe bewirkt. Verff. ziehen den Schluß, daß wegen dieses gegensätzlichen Verhaltens verschiedener Verbindungsgruppen bei Verwendung des beschriebenen Detektors für Molekulargewichte unter 100 eine besonders sorgfältige Eichung durchgeführt werden muß. — Verff. führen die Untersuchungen an einer Säule mit einem Polyester aus Malein-Adipinsäure und Äthylenglykol[3] durch. Jeweils 0,02 μl Probe werden bei 175° C und einem Argonstrom von 35 ml/min getrennt.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 582—584 (1960). Dep. Physical. Chem., Univ. Leiden (Niederlande). — [2] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 35 (1958); vgl. diese Z. **164**, 416 (1958). — [3] BÖTTCHER, C. J. F., F. P. WOODFORD, E. BOELSMA-VAN-HOUTE u. C. M. VAN GENT: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **78**, 794 (1958); vgl. diese Z. **176**, 319 (1960). MARGOT ZIMMERMANN

Die Verseifung von Fetten auf dem Papier zum Zweck der papierchromatographischen Trennung der Fettsäuren beschreiben H. P. KAUFMANN und Z. MAKUS[1]. Die auf Papier aufgebrachten Fette werden unter geeigneten Bedingungen mit konz. Kalilauge verseift, die Seifen mit gasförmigem Chlorwasserstoff zerlegt und anschließend die Fettsäuren zur qualitativen und quantitativen Bestimmung chromatographiert. — *Arbeitsweise. a) Verseifung.* Auf Papier Schl. & Sch. 2040 bM oder 2043 bM (Streifen von 8,5 cm Breite und 29 cm Länge) läßt man 75—150 μg einer 2%igen Lösung des Fettes in Toluol auftropfen. Nach vollständigem Verdunsten des Lösungsmittels wird das Papier auf eine Glasplatte gelegt und mit einer 2. Glasplatte derart bedeckt, daß der untere Teil 2 cm über der Startlinie freibleibt. Diesen Teil besprüht man von beiden Seiten mit 20%iger Kalilauge. Das Papier soll mit der Lauge gut durchtränkt werden, ohne daß diese auslaufen darf. Dann bedeckt man das ganze Papier mit der 2. Glasplatte und erwärmt im Trockenschrank $1^1/_2$ Std auf 95° C. Während der Verseifung soll die Kalilauge auf dem Papier höchstens 4 cm über die Startlinie hinauswandern. Bei 30%iger Lauge genügen 50 min, doch besteht die Gefahr einer Schädigung des Papiers. — *b) Isolierung der Gesamtfettsäuren.* Das nach a) behandelte Papier wird durch $^1/_2$stündiges Einhängen in einen mit konz. Salzsäure beschickten Glasbehälter „geräuchert". Dann taucht man das Papier 10 min in 10%ige Salzsäure, wäscht mit dest. Wasser, bis das Waschwasser einen p_H-Wert von etwa 5 hat und trocknet bei Zimmertemperatur, bei Anwesenheit von Polyensäuren im Vakuum. — *c) Trennung der Fettsäuren.* Zwecks Hydrophobierung taucht man den oberen Teil des Papiers in Undecan, das vorher mit dem Fließmittel (Essigsäure) gesättigt worden war. Hierbei darf der untere Teil des Streifens, auf dem sich die Fettsäuren befinden, nicht mit dem Undecan in Berührung kommen. Dann preßt man $^1/_2$ Std zwischen Glasplatten und 2 Lagen Filtrierpapier ab (Beschwerung der oberen Platte mit etwa 3 kg) und trocknet bei Zimmertemperatur bzw. im Vakuum. Der „Imprägnierungsgrad" soll etwa 160 mg Undecan je Gramm Papier betragen. Als Vergleichssubstanzen werden reine Fettsäuren oder reine Glyceride neben den zu untersuchenden Fetten auf die Startlinie gegeben. Nach Entwicklung des Chromatogramms werden die getrennten Fettsäuren nach H. P. KAUFMANN und W. H.

NITSCH[2] mit Kupferacetat in die Kupferseifen übergeführt, die bei Behandlung mit Kaliumhexacyanoferrat(II) das braune, photometrisch gut auswertbare Kupfercyanoferrat(II) liefern. — Zum *qualitativen Nachweis* kleinster Mengen von Kupfersalzen der Fettsäuren kann man das Chromatogramm mit einer Lösung von Anilin in Äthanol (1:1) besprühen und anschließend bei 125° C im Trockenschrank erwärmen, wobei braunschwarze Flecke auf hellem Grund entstehen. Sie werden durch mehrmaliges Besprühen noch deutlicher. — Liegen in dem Fettsäuregemisch Säuren gleicher R_f-Werte vor („kritische Partner"), so werden die Hydrierdifferenz-Methode[3] oder die Kupfer-Quecksilber-Methode[4] benützt. Bei erstgenanntem Verfahren wird das Fett mit Hilfe von Palladium vergleichsweise auf dem mit Undecan imprägnierten Papier hydriert[5], worauf man das Undecan durch Trocknen des Streifens entfernt, die Toluollösung des Fettes daneben auftropft und anschließend in der beschriebenen Weise verseift bzw. weiter arbeitet. Will man prüfen, ob die Fette nach der unter a) beschriebenen Weise restlos verseift worden sind, so schneidet man den unteren Teil des Chromatogramms, bis 2 cm über der Startlinie ab und legt ihn 1 Std in eine gesätt. 50%ige äthanolische Lösung von Sudanschwarz B. Wäscht man den Streifen dann 2mal mit 50%igem Alkohol, so entstehen blaue Flecke auf hellem Grund, sofern das Fett nicht restlos verseift wurde. — Die beschriebene Methodik läßt sich mit 0,5 mg Fett ausführen. Die Genauigkeit liegt innerhalb der bei der Fettanalyse üblichen Grenzen.

[1] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **317**, 39—42 (1959). Dtsch. Inst. Fettforschung, Münster. — [2] Fette u. Seifen **56**, 154 (1954); vgl. diese Z. **146**, 115 (1955). — [3] KAUFMANN, H. P., u. A. A. KARABATUR: Nahrung **2**, 61 (1958). — [4] KAUFMANN, H. P., u. H. SCHNURBUSCH: Fette u. Seifen **60**, 1046 (1958); vgl. diese Z. **169**, 452 (1959). — [5] KAUFMANN, H. P., u. D. K. CHOWDHURY: Chem. Ber. **91**, 2117 (1958); vgl. diese Z. **175**, 121 (1960). H. GARSCHAGEN

Über die Bestimmung des Glycerinaldehyds durch den bei der Oxydation mit Perjodat gebildeten Formaldehyd berichten L. MAROS, I. MOLNÁR-PERL und E. SCHULEK[1] in ihren „Beiträgen zur Analytik der 1,2-Glykole und Polyoxyverbindungen[2]". Der Glycerinaldehyd wird von Perjodsäure in 1 Std zu Formaldehyd oxydiert und dessen Menge mit der schon beschriebenen Hydrogensulfit-Cyanidmethode der Verff. gemessen. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 0,5%. Die Bestimmung von Glycerinaldehyd kann mit der Sulfitmethode jodometrisch auch unmittelbar ausgeführt werden. In diesem Fall versetzt man 40—50 mg Probe in 10 ml Wasser mit 1 ml 1,5 m Natriumsulfitlösung, neutralisiert mit 20%iger Phosphorsäure, säuert dann mit 0,5 ml dieser Säure schwach an, verdünnt auf 40 ml und läßt nach Überschichten mit Pentan 1 Std stehen. Die Hauptmasse der schwefligen Säure wird in Gegenwart von Stärke mit 5%iger Jodlösung oxydiert, dann mit 0,1 n Jodlösung bis zur beginnenden Blaufärbung titriert. Zum Zersetzen des Aldehydhydrogensulfits gibt man 1 g Natriumhydrogencarbonat zu und titriert mit der 0,1 n Jodlösung bis zur Bläuung. 1 ml 0,1 n Jodlösung $\simeq$ 4,504 mg Glycerinaldehyd.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **66**, 319—321 (1960) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Acta chim. Acad. Sci. hung. **24**, 67—72 (1960), Inst. Anorgan. u. Analyt. Chem., Univ. Budapest. — [2] Vorhergehende Mitteilung: MAROS, L., u. E. SCHULEK: Magyar. Kémiai Folyóirat **66**, 197 (1960); vgl. diese Z. **176**, 143 (1960). J. PLANK

Über die quantitative IR-spektrometrische Analyse von Gemischen aus den verschiedenen Isomeren von Chlorcumol, tertiärem Butylchlorbenzol und Chlordiphenylmethan berichten JU. JA. MICHAJLENKO, N. N. LEBEDEV, I. K. KOLČIN und E. G. KUTYRINA[1] im Anschluß an frühere Arbeiten über die Analyse von Mehrkomponentenmischungen mittels IR-Spektrometrie[2]. Sie arbeiten in CS_2-Lösung

mit KCl-Fenstern bei einer Schichtdicke von 0,9 mm (Konzentration 2—15%). Für die Eichung bestimmen sie die Extinktionskoeffizienten für die reinen Substanzen, und zwar jeweils der stärksten CH-γ-Banden bei 13,27; 12,77; 12,11 μ für o-, m-, p-Chlorcumol, bei 13,03; 12,75; 12,10 μ für o-, m-, p-tert. Butylchlorbenzol und bei 13,35; 12,95; 12,63 μ für o-, m-, p-Chlordiphenylmethan. Unter Berücksichtigung der Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz beträgt der mittlere Fehler bei der Analyse von Gemischen $\sim 4\%$.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 495—499 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Mendelejew-Inst. f. Chem. Technologie, Moskau (UdSSR). — Michajlenko, Yu. Ya., N. N. Lebedev u. I. K. Kolčin: Ž. anal. Chim. **15**, 159 (1960); vgl. diese Z. **179**, 299 (1961). H.-J. Drewitz

Eine neue polarographische Methode zur Bestimmung von Pyrazolanthron arbeiten M. Matrka und F. Navrátil[1] aus, die wegen ihrer Einfachheit als Betriebsanalyse brauchbar erscheint. Pyrazolanthron wird bei p_H 12 an der Quecksilbertropfelektrode unter Aufnahme von 2 Elektronen reduziert. — Zur *Ausführung* dient der Heyrovský-Polarograph in Verbindung mit dem Kalousek-Gefäß und einer gesätt. Kalomelelektrode als Bezugselektrode. Man löst 0,05 g Pyrazolanthron in 10 ml Äthanol und 10 ml n Natronlauge und ergänzt im Meßkolben auf 100 ml mit Wasser. Hiervon verdünnt man 1 ml mit dem Britton-Robinson-Puffer von p_H 11,98 auf 10 ml und polarographiert nach dem Durchleiten von Stickstoff (Halbstufenpotential = —1,12) gegen die gesätt. Kalomelelektrode. — Zur Aufstellung der Eichkurve löst man 0,0440 g reines Pyrazolanthron wie vorhin angegeben und verdünnt mit Wasser auf 100 ml. Von dieser Lösung pipettiert man 1,2—0,1 ml ab und verdünnt mit dem erwähnten Puffer von p_H 11,98 auf 10 ml.

[1] Chem. Průmysl **10**, 248—249 (1960) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSSR). R. Freytag

---

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Zur colorimetrischen Bestimmung von Phosphorsäure in Pflanzensubstanz empfehlen M. Koter und H. Panak[1] die Metavanadat-Molybdatmethode nach der Mineralisierung des Pflanzenmaterials mit einem Gemisch von Salpeter- und Perchlorsäure. Die einführenden Versuche haben gezeigt, daß ein Restgehalt der zum Colorimetrieren gelangten Probe an 60%iger Perchlorsäure von mehr als 2 ml/100 ml Lösung eine Erniedrigung der Resultate um 0,5% und mehr bewirkt, besonders wenn die Messung der Lichtabsorption nach einem längeren Stehen der Farblösung (z. B. nach 24 Std) durchgeführt wird. — *Ausführung.* 1—2 g der gut durchgemischten Pflanzensubstanz werden in einem Kjeldahl-Kolben mit 25 ml Salpetersäure auf dem Sandbad bis zu einem Endvolumen von 5—10 ml eingeengt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung im Kolben mit 3—4 ml 60%iger Perchlorsäure versetzt und bis zum Auftreten weißer Dämpfe erwärmt. Ist dann die ganze Pflanzenmasse noch nicht verascht, fügt man weitere Salpetersäure zu und setzt die Erwärmung fort bis zur vollkommenen Mineralisierung. Nach Abkühlung filtriert man in einen 100 ml-Meßkolben und ergänzt mit Wasser zur Marke. 50 ml des Filtrates werden mit 30 ml eines Gemisches von je 10 ml Salpetersäure (1:2), Ammoniummetavanadatlösung (2,5 g NH_4VO_3 + 20 ml konz. Salpetersäure im Liter) und 5%iger wäßriger $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$-Lösung versetzt, mit

Wasser zur Marke verdünnt und durch Schütteln gemischt. Die Intensität der gelbgefärbten Lösung wird nach 1 Std Warten in 10 mm-Küvetten bei 475 nm (Blaufilter) gemessen. Die Auswertung erfolgt an Hand einer mit KH_2PO_4-Lösungen (0,25—6 mg P_2O_5/100 ml) gewonnenen Eichkurve. Die bei der P_2O_5-Bestimmung in verschiedenen Pflanzenteilen von Hafer erhaltenen Resultate stimmen mit den Ergebnissen der gravimetrischen Methode sehr gut überein.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 317—324 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Landwirtschaftl. Hochsch., Olsztyn (Polen). M. Hřivnáč

Zur Bestimmung der freien Phosphorsäure in Superphosphat empfehlen G. Balica und P. Oprică[1] die Titration des aus Bromat-Jodid freigesetzten Jods. Die Resultate sind bei einem etwa 3,8% P_2O_5 entsprechenden Säuregehalt um ungefähr 0,04% niedriger als die durch Titration mit n Natronlauge (Methylorange als Indicator) erhaltenen Zahlen. — *Ausführung.* Man verreibt 2,5 g Superphosphat mit etwa 25 ml Wasser zu einer feinen Suspension, läßt absitzen und dekantiert dann durch ein trockenes Filter in einen 250 ml-Kolben. Dies wird 2—3mal wiederholt, worauf man das Ungelöste auf das Filter bringt, mit Wasser bis zu einem Volumen von etwa 200 ml wäscht und das Filtrat zur Marke auffüllt. 50 ml dieser Lösung werden mit Wasser auf etwa 150 ml verdünnt, mit 20 ml 0,1 n Kaliumbromatlösung und 2,5—3 g Kaliumjodid versetzt, 5 min lang drehend bewegt und schließlich mit 0,1 n Thiosulfatlösung gegen Stärke als Indicator titriert. 1 ml 0,1 n Thiosulfatlösung entspricht 0,0071 g P_2O_5.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 527—528 [Rumänisch]. Anal. Labor., Serv. Control Tehnic (Rumänien). A. Kurtenacker

Schnellmethode zur Bestimmung des Aschegehaltes von Kohle mittels β-Strahlen-Streuung. R. A. Irkovskij[1] benutzt die unterschiedliche Streuung von β-Strahlen an den leichten und schweren Elementen, aus denen sich die Kohle zusammensetzt zur schnellen Bestimmung des Aschegehaltes. Als Strahlungsquelle dient ein Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen ^{90}Sr und ^{90}Y (20 m Curie, Halbwertszeit 19,9a, maximale Energie der β-Strahlung 2,2 MeV). Die auf etwa 0,30 bis 0,75 mm Korngröße zerkleinerte Kohle wird in einer Metallkasette von 60 mm ⌀ mit PVC-Folie als Boden zu einer gleichmäßigen Schicht ausgebreitet. Ist die Kohleschicht dicker als 4 mm, so ist die Streuintensität nicht von der Schichtdicke abhängig. Die gestreute β-Strahlung passiert ein Aluminiumfilter (0,15 mm), welches die aus Streuprozessen an den leichteren Kernen stammenden, langsamen Elektronen verschluckt. Die Messung der Streuintensität erfolgt dann mittels einer Ionisationskammer nebst Verstärker. Für jede Probe wird der Strom 12mal gemessen und das Mittel gebildet. Als Vergleichssubstanz benutzt der Verf. einen Ring aus Armco-Eisen. Die Differenz der Stromstärken Probe-Vergleichssubstanz ist dem Aschegehalt der Probe proportional. Feuchtigkeitsgehalt beeinflußt die Resultate. Vorherige Trocknung der Kohle ist deshalb notwendig.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 832 (1960) [Russisch]. Berg-Inst. Ostrava (ČSSR). H.-J. Drewitz

Die quantitative Bestimmung von kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen in den Cerosin-Gasöl-Fraktionen des Dolin- und Bitkow-Erdöls über Absorptionsspektren im nahen Ultraviolett. A. P. Lizogup und W. T. Skylar[1] ermitteln über die UV-Absorptionsspektren die qualitative und quantitative Zusammensetzung von verschiedenen Fraktionen kondensierter Aromaten in Erdölen, und zwar eines Dolin-Erdöls (Vak., 200—375° C) und eines Bitkow-Erdöls (Vak., 200—400° C). Die Vortrennung durch Adsorptionschromatographie (Silicagel) und Kolonnenrektifizierung (35 theoretische Böden) liefert Fraktionen mit 2—3° C

Siedepunktsdifferenz, die vorzugsweise aus aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehen und einzeln spektroskopiert werden. Nach Angaben der Autoren kann aus den UV-Spektren auf die Anwesenheit von Naphthalin, α- und β-Methylnaphthalin, verschiedenen Di- und Trialkylnaphthalinen, Phenanthren, 2,3-Dialkylphenanthren und Anthracen-Homologen geschlossen werden. Die quantitative Auswertung geschieht an Hand der Extinktionskoeffizienten der verschiedenen Stoffe, wobei die höheren Derivate nur gruppenweise (Dialkyl-, Trialkyl-Naphthaline, Anthracen-Homologe, Phenanthren-Homologe) erfaßt werden. Die Genauigkeit der Verfahren wird auf etwa $\pm 10\%$ geschätzt.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 517—520 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Ukrain. wissensch. Forschungsinst. f. geolog. Untersuchungen, Lvov (Lemberg).

H.-J. Drewitz

Eine Analyse verdünnter Lösungen von Triäthylaluminium in Benzin führen R. Z. Lioznova und M. L. Genusov[1] durch volumetrische Bestimmung des bei der Reaktion mit Wasser bei Raumtemperatur freiwerdenden Äthans durch, wobei sie Korrekturen für die Löslichkeit des Gases in Benzin anbringen, welche unter Normalbedingungen 5,8 ml Äthan/1 ml Benzin bzw. 7,9 ml/1 g Benzin beträgt.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 945—947 (1960) [Russisch]. Chem. Kombinat Ochtensk.

H. Wunderlich

Für die analytische Kontrolle der Herstellung von Äthylenoxid durch direkte Oxydation von Äthylen hat J. Janda[1] die Beziehungen abgeleitet, die es gestatten, aus den Konzentrationsgaben für Äthylen und Sauerstoff (bzw. Äthylen und Kohlendioxid) der kontinuierlichen Analysatoren im Gasstrom vor und hinter dem Reaktor die Werte der Konversion und der Selektivität einfach zu berechnen. Die betreffenden Schlußformeln sind auf die Volumenänderungen, zu denen es bei der erwähnten Oxydierungsreaktion kommt, korrigiert; die Grundlage dieser Korrektur stellt eine allgemeine Materialbilanz des Prozesses (das Volumen des Gasgemisches vor dem Reaktor wird dabei als Einheitsvolumen betrachtet) dar. Für die Konversion (k) bzw. für die Selektivität (s) gelten folgende Berechnungsformeln: $k = (a_1 - a_2)/a_1(1 - a_2 \cdot s/2)$; $s = [6(a_1 - a_2) - 2(b_1 - b_2)]/[(5 + b_2)(a_1 - a_2) - a_2(b_1 - b_2)]$ (Ermittlung aus den Konzentrationsangaben für Äthylen und Sauerstoff), bzw. $s = [4(a_1 - a_2) - 2(c_2 - c_1)]/[(4 - c_2)(a_1 - a_2) - a_2(c_2 - c_1)]$ (Ermittlung aus den Konzentrationsangaben für Äthylen und Kohlendioxid), worin bedeuten: a_1, b_1, c_1 die Konzentrationsbrüche für Äthylen, Sauerstoff und Kohlendioxid in dem Anfangsgemisch; a_2, b_2, c_2 die Konzentrationsbrüche für dieselben Komponenten in dem Endgemisch; k, s den Konversions- bzw. Selektivitätsbruch.

[1] Chem. Zvesti **14**, 521—524 (1960) [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Forsch.-inst. f. Petrochemie, Nováky (ČSSR).

M. Hřivnáč

Zur polarographischen Bestimmung von Styrol in Polystyrol beschreibt J. Paściak[1] zwei Verfahren. Bei beiden dient Tetrabutylammoniumjodid als Trägerelektrolyt, beim ersten in 75%igem wäßrigen Äthanol, beim zweiten in Dimethylformamid (in wasserfreier Lösung). Das zweite Verfahren ist rascher und bequemer durchzuführen; die Eichkurve ist linear. Man kann 0,03% Styrol auf etwa 1,5% genau ermitteln. Bei dem ersten Verfahren liegen die Bestimmbarkeitsgrenzen bei 0,1% Styrol und der Analysenfehler bei 4%; die Eichkurve ist schwach gekrümmt. — *Ausführung.* 1. Man stellt eine 20%ige Lösung der Polystyrolprobe in Benzol her, nimmt davon etwa 8 g für die Analyse, schüttelt sie 30 min mit 5 ml 75%igem Äthanol und zentrifugiert dann (10—15 min), bis die alkoholische Phase vollkommen klar ist. Ein aliquoter Teil dieser Phase wird mit der gleichen

Menge äthanolischer 0,10 m $(C_4H_9)_4NJ$-Lösung versetzt und, ohne den Sauerstoff zu entfernen, von $-1{,}6$ V an (gemessen gegen die Bodenelektrode) polarographiert. 2. Man bringt in das Polarographiergefäß 2 ml 0,10 m $(C_4H_9)_4NJ$-Lösung in Dimethylformamid und fügt 0,5 ml der 2,5- oder 5%igen Lösung der Probe in Benzol zu. Nach Entfernung des Sauerstoffs mit Stickstoff polarographiert man von $-1{,}6$ V an. Die Eichkurven sind in jedem Falle unter ganz gleichen Bedingungen mit Proben von ähnlichem Styrol- und Polystyrolgehalt anzufertigen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 477—486 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-Abt. Chem. Werke Oświęcim (Polen). A. KURTENACKER

Für die Bestimmung von Phenyl- und Methylgruppen in Methylphenylsiloxan-Polymeren ziehen T. KUBOTA und T. TAKAMURA[1] die Kernresonanzspektroskopie heran. Die Bandenfläche der magnetischen Resonanz hängt nur von der Anzahl der Protonen ab und ist unabhängig von dem Molekülaufbau. Dadurch ist es möglich, mit einem inneren Standard zu arbeiten, dessen Molekülstruktur keine Ähnlichkeit mit der der untersuchten Verbindung aufweisen muß. Verff. verwenden als inneren Standard für Methylphenylsiloxane Dioxan. Zur Messung werden die Proben homogen mit einer bestimmten Menge der als innerem Standard verwendeten Verbindung gemischt. 0,6 ml der Probe schmelzt man in ein leichtschmelzendes Bleiglasröhrchen (5 mm ∅) ein und führt dann die Messungen bei Zimmertemperatur durch. Die Werte werden mit infrarotspektrometrisch erhaltenen verglichen. Die Übereinstimmung ist gut.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **33**, 70—73 (1960). Matsuda Res. Lab., Tokyo Shibaura Electric Co., Kawasaki (Japan). MARGOT ZIMMERMANN

Zur Bestimmung der Polymerisationskatalysatoren Dimethylanilin und Dimethyl-p-toluidin in polymerisierbaren Substanzen (Methylmethacrylat) empfehlen V. N. DMITRIEVA und N. P. DZJUBA[1] die Titration in Eisessiglösung mit $HClO_4$-Eisessig gegen Kristallviolett als Indicator. Dabei stört die Gegenwart der ungesätt. organ. Verbindung wegen ihres neutralen Charakters nicht. — Man löst 2 g Mono-methacrylsäuremethylester, der Dimethylanilin oder Dimethyl-p-toluidin zu 1—3% enthält, in 10 ml wasserfreiem Eisessig, setzt 2 Tr. Indicator (0,1%ige Lösung von Kristallviolett in wasserfreiem Eisessig) zu und titriert bis zum Farbumschlag von Violett nach Grün mit 0,1 n $HClO_4$-Lösung (30%ige wäßrige Perchlorsäure + Essigsäureanhydrid im Volumenverhältnis 1:10, eingestellt mit wasserfreier Soda). Die relativen Analysenfehler betragen meist weniger als $\pm 0{,}8\%$.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 813—814 (1960) [Russisch]. Fabrik f. zahnärztl. Materialien, Charkov, u. Chem.-pharmazeut. Forschungsinst., Charkov (UdSSR). H.-J. DREWITZ

Zur Bestimmung von Schwefelkohlenstoff im Reaktionsgemisch der Xanthogenatsynthese beschreibt E. M. IDELSON[1] ein maßanalytisches und ein colorimetrisches Verfahren. — *Bei der maßanalytischen Bestimmung* schüttelt man CS_2 aus wäßriger Lösung mit Benzol aus und trennt dadurch von Xanthogenat. Man versetzt 5 ml (bzw. 5 g) der zu untersuchenden Probe mit 5 ml Wasser, schüttelt 3mal mit je 10 ml Benzol und wäscht das in den Benzolauszug übergegangene Xanthogenat mit 2mal 20 ml Wasser aus. Das CS_2 im Benzol wird anschließend durch 10—15 min lange Umsetzung mit 10 ml 10%iger alkoholischer KOH-Lösung ins Xanthogenat umgewandelt, das man mit 50 ml Wasser in die wäßrige Phase ausschüttelt und dort nach Neutralisation mit Essigsäure (Phenolphthalein als Indicator) mit 0,05 n Jodlösung in Anwesenheit von Stärke titriert. — *Beim*

colorimetrischen Verfahren wird die Bildung farbiger Verbindungen aus Kupfersalzlösungen und Diäthyldithiocarbaminat (aus CS_2 und Diäthylamin) ausgenutzt. Man schüttelt das in der Probe vorhandene CS_2 wie oben mit Benzol aus und bringt die Benzolphase durch Zugabe von Benzol auf ein Volumen von 30 ml. Eine 0,02—0,08 mg CS_2 entsprechende Menge der Lösung pipettiert man in ein Reagensglas, welches 1—2 ml 1%ige Diäthylaminlösung in 96%igem Alkohol enthält. Dann setzt man 1 ml einer 0,05%igen Lösung von Kupferacetat oder Kupfernitrat in 96%igem Alkohol zu und colorimetriert. Man verwendet dabei eine Skala von Vergleichslösungen, die mit reinem CS_2 hergestellt sind. Wegen ihrer geringen Haltbarkeit (1 Tag) ist die Verwendung beständiger Farbstofflösungen aus Dunkelbraun, Dunkelblau und Citronengelb in passenden Verhältnissen zu empfehlen. — Die maßanalytisch und colorimetrisch erhaltenen Resultate stimmen sehr gut überein.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 947—948 (1960) [Russisch]. Staatl. wissenschaftl. Forschungs-Inst. f. Buntmetalle (UdSSR). H.-J. Drewitz

Die Bestimmung des Gehaltes an Phenylestergruppen in silicoorganischen Verbindungen führen A. P. Krešков, V. T. Šemjatenkova, S. V. Sjavcillo und N. A. Palamarčuk[1] durch, indem sie die Menge an Hexaäthylbenzol bestimmen, welche bei Umsetzung der Proben mit Äthylbromid in Gegenwart von Aluminiumchlorid gebildet wird. 2—2,5 g der Probe werden mit 6—7 g $AlCl_3$ und 35—40 g Äthylbromid in einen 250 ml-Rundkolben gegeben (enthält die Probe mehr als einen Phenylrest je Struktureinheit, so setzt man mehr $AlCl_3$ und C_2H_5Br zu), welcher einen Rückflußkühler trägt, der über ein Chlorcalciumrohr mit einer Waschflasche verbunden ist, welche Natronlauge zur Absorption der freiwerdenden Salzsäure enthält. Unter gelegentlichem Schütteln beläßt man das Gemisch 2 Std bei 30° C. Dann versetzt man unter Kühlung mit 50 ml Wasser und extrahiert 5—6mal mit 30—50 ml Äther. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser gewaschen, bis dieses neutral reagiert, und dann zur Trockne eingeengt und ausgewogen. Bei der Berechnung des Phenylgehaltes aus dieser Auswaage muß noch eine Korrektur angebracht werden, welche die nicht vollständige Äthylierung berücksichtigt. Dieser Korrekturfaktor wird durch Äthylierung reiner Phenylchlorsilane bekannter Zusammensetzung experimentell bestimmt. Die nach dieser Vorschrift erhaltenen Analysenwerte zeigen Abweichungen vom theoretischen Wert von $\pm$ 1—1,5% (absolut).

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 635—638 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Mendelejev-Inst. f. chem. Technologie, Moskau (UdSSR). H. Wunderlich

Die turbidimetrische Bestimmung geringer Silbermengen in entwickelten photographischen Schichten mit Hilfe von Dimethylaminobenzylidenrhodamin (I) beschreibt N. N. Šiškina[1]. Aus der entwickelten photographischen Schicht werden Stücke von etwa 5 mm ⌀ ausgetrennt, in ein Quarzgläschen gegeben und mit 3 n Salpetersäure versetzt (0,17—6,67 ml je nach Silbergehalt). Man erwärmt leicht bis zur vollständigen Lösung, verdünnt mit Wasser bis zur HNO_3-Konzentration 0,1 n zu 50 ml und versetzt unter leichtem Schwenken mit 0,4 ml einer 0,01%igen Lösung von I in Äthanol auf je 5 ml der Silberlösung. Die trübe Lösung wird sofort in eine Küvette gefüllt und die scheinbare Extinktion der Lösung photometrisch bei 470—480 nm ermittelt. Der Gehalt an Silber wird einer Eichkurve entnommen, die jedoch für jede Trägeremulsion verschiedenen Verlauf besitzt. 0,04 μg Ag in 1 ml Lösung können auf 1—6% genau bestimmt werden.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 431—436 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Staatl. optisches Institut Leningrad (UdSSR). H. Wunderlich

Bei der bromometrischen Bestimmung des Insecticids Aldrin (1,2,3,4,10,10-bis-Hexachloro-1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-1,4-endo-5,8-exo-dimethylnaphthalin) setzen A. Velniceriu und E. Jonescu[1] das Brom aus Kaliumbromid und Säure mit Chloramin-T statt mit Kaliumbromat[2] frei. — *Ausführung.* Man löst 0,3 g Aldrin in einem Jodzahlkolben in 25 ml Eisessig, versetzt mit 20—25 ml 0,1 n Chloramin-T-Lösung, 10 ml 20%iger Kaliumbromidlösung und 5 ml konz. Salzsäure, läßt verschlossen 45 min im Dunkeln stehen, gibt dann vorsichtig 10 ml 40%ige Kaliumjodidlösung zu und titriert das freigewordene Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung. Parallel wird der Reagentienblindwert bestimmt. 1 Mol Aldrin nimmt 2 Atome Brom auf. In technischen Produkten wurden 99,6—100,4% Aldrin gefunden.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 533 (1960) [Rumänisch]. Inst. f. chem. Forsch., Abt. Agrochem. — [2] Colas, A.: Chim. analytique **39**, 198 (1957).

A. Kurtenacker

Die colorimetrische Bestimmung von Nystatin (Fungicidin, Mycostatin) gründet W. H. Unterman[1] auf die Reduktionswirkung gegenüber Molybdoarsenat, dessen Blaufärbung gemessen wird. Die Eichkurve ist im Bereich von 1—8 μg/ml eine Gerade. — *Aufstellung der Eichkurve.* Man löst reines Nystatin in einigen Millilitern Dimethylformamid, verdünnt mit Wasser auf die Konzentration 100 μg/ml, gibt in 5 Proberöhren 2; 1,5; 1; 0,5 und 0,2 ml der Lösung, ergänzt mit Wasser auf je 2 ml und versetzt mit je 2 ml 6 n Schwefelsäure sowie 1 ml Molybdoarsenatreagens nach V. C. Asatianii (vorher mit 2 Teilen Wasser verdünnt). Nach 15 min langem Erhitzen im kochenden Wasserbad und folgendem Abkühlen füllt man auf 25 ml auf und mißt unter Verwendung von Rotfilter (Filter S_{42} des Pulfrich-Photometers) gegen eine gleichbehandelte Lösung der Reagentien. — *Bestimmung.* Zu untersuchendes Nystatin wird in 2—3 ml Dimethylformamid gelöst und mit Wasser auf die Konzentration von etwa 50—100 μg/ml verdünnt. 2 ml dieser Lösung werden wie oben weiterbehandelt. Zur Nystatinbestimmung in Tabletten löst man eine Tablette in 30 ml Dimethylformamid, verdünnt mit Wasser und verfährt weiter wie angegeben.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 419—420 (1960) [Rumänisch]. Fabrik f. Antibiotica, Iasi (Rumänien).

A. Kurtenacker

Zur Beurteilung von Waschmitteln ist nach E. Schladitz[1] die Stufentitration von 1—2%igen Waschmittellösungen mit 1 n Schwefelsäure geeignet. Es werden *4 Indicatoren* benutzt, nämlich *Alizaringelb*, *Phenolphthalein*, *Bromthymolblau* und *Methylorange*, die nacheinander in derselben Lösung verwendet werden können, ohne sich gegenseitig zu stören. Der Umfang der einzelnen p_H-Bereiche, die diese Indicatoren anzeigen, ist charakteristisch für bestimmte Waschmittelgruppen. Ein Normalwaschmittel soll einen geringfügigen Alizaringelbanteil und einen guten Phenolphthaleinteil enthalten, Universalwaschmittel sollen möglichst keinen Alizaringelbanteil, Waschmittel für synthetische Fasern auch keinen Phenolphthaleinanteil enthalten, während Feinwaschmittel nur Methylorangeanteile haben sollen. Ein großer Alizaringelbanteil ist nur für Berufs- und bestimmte Weißwäschen geeignet. Die Anwesenheit von Soda kann festgestellt werden, wenn man nach der Beendigung der ganzen Stufentitration mit 1 n Kalilauge zurücktitriert. Erhält man dann andere Umschlagswerte als vorher, so ist damit zu rechnen, daß Soda anwesend ist, von der ein Teil als Kohlendioxid in die Luft gegangen ist.

[1] Seifen, Öle, Fette, Wachse **86**, 704—707 (1960). C. M. Schladitz & Co. KG, Seifen- und Waschmittelfabrik, Prettin/Elbe.

Margot Zimmermann

Für die Bestimmung von Feuchtigkeit in Wolle ist nach J. R. Wilson und M. M. Sandomire[1] eine Karl Fischer-Titration besser geeignet als die Ofentrocknungsmethoden[2,3]. Als Lösungsmittel wird Formamid verwendet, das günstiger ist als Methanol. Eine Bestimmung kann in 10—15 min durchgeführt werden. Die Genauigkeit beträgt bei Doppelbestimmungen $\pm 0{,}1\%$. Die Proben (Wollstoffe oder Wollfasern) werden in kleine Stücke (2,5 cm-Quadrate) geschnitten oder auf 8 mesh in einer Mühle zerkleinert. Die Genauigkeit steigt durch die Zerkleinerung nicht. 0,3—1,5 g Wolle werden mit 20 ml Formamid in einer geschlossenen Flasche im Ofen 15 min auf 70° C erhitzt. Man nimmt das Gemisch aus dem Ofen, rührt es magnetisch bis es auf Zimmertemperatur abgekühlt ist und titriert sofort unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit mit Karl Fischer-Lösung[4]. Der Endpunkt soll 30 sec bestehen bleiben.

[1] Textile Res. J. **30**, 587—591 (1960). West. Reg. Lab., US Dep. Agricult., Albany, Calif. (USA). — [2] Amer. Soc. Test. Materials, Part III, 1952, 4 (1944). — [3] McComb, E. A., u. H. M. Wright: Food Technol. 8, 73 (1954). — [4] McComb, E. A., u. R. M. McCready: J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 437 (1952); vgl. diese Z. **138**, 453 (1953). Margot Zimmermann

---

4. Analyse von biologischem Material

Literatur. Glick, D., *Methods of Biochemical Analysis. Band VII.* IX, 353 Seiten. 1959. Preis $9.50. — *Band VIII.* IX, 400 Seiten. 1960. Preis $10.00. Intersci. Publ., Inc., New York.

In den Jahren 1959 und 1960 sind entsprechend dem Vorhaben, alljährlich einen neuen Band herauszubringen, der 7. und 8. Band des Fortsetzungswerkes über Fortschritte auf dem Gebiete der biochemischen Analyse erschienen. Über Anlage und Zielsetzung dieses wertvollen Sammelwerkes wurde bereits früher[1] berichtet.

Der Band 7 enthält folgende Beiträge: P. Grabar, *Immunoelektrophoretische Analyse.* A. S. Curry, *Die Analyse von toxisch wichtigen, basischen Stickstoffverbindungen.* K. Shibata, *Spektrophotometrie von durchsichtigem biologischem Material. Die Opal-Glas-Methode.* J. M. McKibbin, *Die Bestimmung von Inosit, Äthanolamin und Serin in Lipiden.* E. D. Korn, *Die Untersuchung von Lipoprotein-Lipase in Vivo und Vitro.* J. F. van Pilsum, *Die Bestimmung von Kreatinin und verwandten Guanidinverbindungen.* F. Lundquist, *Die Bestimmung von Äthylalkohol in Blut und Gewebe.* L. B. Jaques und H. J. Bell, *Die Bestimmung von Heparin.* — Band 8 enthält die Beiträge: A. T. James, *Qualitative und quantitative Bestimmung von Fettsäuren mit Hilfe der Gas-flüssig-Chromatographie.* A. M. Chase, *Die Bestimmung von Luciferin und Luciferase.* P. Talalay, *Enzymatische Analyse von Steroidhormonen.* J. E. Scott, *Aliphatische Ammoniumsalze bei der Bestimmung von sauren Polysacchariden aus Geweben.* M. W. Whitehouse und F. Zilliken, *Isolierung und Bestimmung von Neuraminsäuren (Sialinsäuren).* S. Schwartz, M. H. Berg, I. Bossenmaier und H. Dinsmore, *Die Bestimmung von Porphyrinen in biologischem Material.* A. B. Lerner und M. R. Wright, *Ein Froschhaut-Versuch in Vitro zur Bestimmung von Substanzen, die auf Melanocyten aufhellend oder verdunkelnd einwirken.* C. Kitzinger und T. H. Benzinger, *Prinzip und Methode der Mikrocalorimetrie mit der calorimetrischen Bombe und die Bestimmung der Freien Energie, der Enthalpie und der Entropieänderungen.*

[1] Besprechung des III., IV. u. V. Bandes vgl. diese Z. **160**, 210 (1958); Besprechung des VI. Bandes vgl. diese Z. **169**, 305 (1959). Margot Zimmermann

Über eine flammenphotometrische Strontium- und Calciumbestimmung in Serum berichten A. Schmid und K. Zipf[1], Um die vielen bekannten Störmöglichkeiten zu umgehen, arbeiten die Verff. nach der bereits von G. Pietzka und H. Chun[2] angegebenen Substitutionsmethode. Zur Analyse werden 3 Lösungsansätze gemacht, die flammenphotometrisch vermessen werden. 1. Ein Zumischansatz, das ist eine Serumverdünnung, der geeignete bekannte Mengen Strontium und Calcium zugesetzt worden sind. 2. Zur Calciumanalyse ein Ansatz, wo der Serumverdünnung eine solche Menge Strontium zugesetzt wird, daß das Ca:Sr-Verhältnis der Verdünnung dem Verhältnis im Serum entspricht. 3. Zur Strontiumanalyse wird der Serumverdünnung analog zu Ansatz 2 Calcium zugegeben. Diese Methode hat den Vorteil, daß in allen Ansätzen das Verhältnis Erdalkalien zu Phosphat konstant ist. Aus den gemessenen Calcium- bzw. Strontiumintensitäten des Zumisch- und des betreffenden Analysenansatzes läßt sich dann der unbekannte Calcium- bzw. Strontiumgehalt errechnen. Die Verff. benutzten ein Spektralphotometer PMQ II mit Flammenzusatz von Zeiss. Die Calciumlinie 422,7 nm wird mit 0,04 mm und die Strontiumlinie 460,7 nm mit 0,05 mm Spaltbreite gemessen. Zur Anregung benutzen die Verff. eine Knallgasflamme. Der Serumbedarf für die Bestimmung der beiden Elemente beträgt 1 ml.

[1] Biochem. Z. **333**, 84—87 (1960). Inst. f. Pharmakol., Toxikol. u. Pharmazie, Tierärztl. Fakult., Univ. München. — [2] Angew. Chem. **71**, 276 (1959); vgl. diese Z. **172**, 40 (1960). F. Rosendahl

Zur Bestimmung von Kieselsäure in biologischem Material arbeitet H. Baumann[1] eine Methode aus, die es gestattet, geringe Mengen Kieselsäure ohne vorherige Beseitigung von Phosphor (bis 40 g), Eisen (bis 2 mg) und reduzierenden Substanzen mit genügender Genauigkeit zu bestimmen. Die störenden Proteine werden durch Verbrennung (Aufschluß im Muffelofen) oder bei Flüssigkeiten durch Ultrafiltration entfernt. Da bei den kleinen Kieselsäuregehalten im *Blut* usw. die Menge an eingeschleppter Kieselsäure aus Reagentien, Gefäßmaterial, Luft, Flammengasen und Auskleidung von Muffelöfen unter Umständen größer sein kann als die zu bestimmende Kieselsäure, wird besonderer Wert auf Erreichung eines möglichst geringen, konstanten und reproduzierbaren Blindwertes gelegt. Im *Rinderblutplasma* wird mit der entwickelten Methode eine Kieselsäurekonzentration von im Mittel 2,2 μg SiO_2/ml mit einem mittleren Schwankungsbereich von 1,7—2,6 μg SiO_2/ml festgestellt. Die Konzentration ist unabhängig von Alter und Geschlecht und liegt in Blutkörperchen etwa genauso hoch wie im Plasma. Die Kieselsäure liegt im Plasma in molybdataktiver Form vor und ist an Eiweiß oder andere hochmolekulare Substanzen weder gebunden noch adsorbiert. — *Arbeitsweise. Bestimmung.* Man gibt in ein 25 ml-Kölbchen 5 ml Eisessig, (10—y) ml Wasser, y ml (höchstens 10) der zu untersuchenden Lösung und 2 ml Sulfatgemisch (17,46 g $NaHSO_4 \cdot H_2O$ + 23,71 g $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ mit Wasser zu 100 ml gelöst). Die Lösung wird mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Violettfärbung und mit 1—2 ml (je nach Phosphatkonzentration) 10%iger wäßriger Ammoniummolybdatlösung versetzt. Die Lösung wird jetzt vor Sonnenbestrahlung geschützt. Man erwärmt 7 min auf einem Wasserbad auf 60° C, läßt abkühlen, stellt 5 min in ein Wasserbad von Zimmertemperatur und gibt 5 ml Citronensäurelösung zu (42 g Citronensäure + 20 ml 2 n Salzsäure, die wegen Kieselsäureverunreinigungen der käuflichen Salzsäure durch Einleiten von Chlorwasserstoff in Wasser selbst hergestellt wird, werden auf 100 ml verdünnt). Nach wenigstens 20 min setzt man 0,5 ml Reduktionslösung (siehe unten) zu, verdünnt auf 25 ml und mißt nach 20 min die Extinktion im Beckman-Spektrophotometer B in 10 oder 50 mm-Küvetten bei 800 nm gegen eine Lösung aus 5 ml Eisessig, 18 ml Wasser und 2 ml Sulfatgemisch. Reagentienblindwert und Blindextinktion der Probe werden gesondert bestimmt. — *Aufschluß.*

2—3 g Substanz werden mit 2 ml Carbonatlösung (0,5 m Na_2CO_3 + 0,5 m K_2CO_3/l) im Platintiegel über Nacht in einem Trockenschrank von 110° C zur Trockne gebracht. Den Rückstand verascht man im Muffelofen bei bedecktem Tiegel zunächst vorsichtig 2 Std bei 200—240° C, erhitzt dann in 2 Std auf 300—320° C und 1,5 Std auf 700° C, wo 2 Std weiter verbrannt wird. Zum Schluß wird der Tiegel über voller, freier Bunsenflamme bei gleichzeitiger Sauerstoffzufuhr erhitzt. Die Schmelze wird abgeschreckt, mit 3 ml 2 n Salzsäure (siehe oben) 60 min auf dem Dampfbad ausgezogen, in ein 25 ml-Kölbchen übergeführt, mit 1 ml Carbonatlösung neutralisiert, zur Marke aufgefüllt und in ein Kunststoffgefäß filtriert. 10 ml werden zur Analyse verwendet. — *Ultrafiltration.* 5—10 ml unbehandeltes Blutplasma oder zu untersuchende Lösung werden in völlig mit Kunststoff ausgekleideten Ultrafiltrationseinsätzen zur Kühlzentrifuge II KS der Fa. Christ, Osterode, 2 Std bei 4500 U/min bei 8—12° C zentrifugiert. Für jede Probe werden 3 Einsatzbecher eingesetzt und zentrifugiert; die 3 Filtrate werden vereinigt. Davon entnimmt man 1—1,5 ml zur Analyse. — *Reduktionslösung.* 0,20 g Eikogen [1-Amino-naphthol(2)-sulfonsäure(6)] werden in 100 ml einer Lösung mit 2,4% $Na_2SO_3 \cdot 7\ H_2O$ und 12% $Na_2S_2O_5$ gelöst. Vor jeder Versuchsreihe werden 0,20 g Ascorbinsäure in 10 ml dieser Lösung frisch gelöst.

[1] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **319**, 38—51 (1960). Chem. Abt., Silicose-Forsch. Inst., Bergbauberufsgenossenschaft, Bochum. MARGOT ZIMMERMANN

Über die Reststickstoffbestimmung mit der Indophenolreaktion berichten A. HÄUSSLER und P. HAJDU[1]. Man enteiweißt das *Serum* mit dem gleichen Volumen 10%iger Trichloressigsäure und versetzt 1 ml mit 1 ml Veraschungsschwefelsäure (siehe unten). Man verascht 20—30 min, füllt zur Marke (10 ml) auf und überführt 3 ml der Versuchslösung in einen 25 ml-Meßkolben. Man gibt 5 ml 6%ige Phenollösung und nach Umschütteln 5 ml 7,5%ige Natronlauge zu (die Konzentration der Natronlauge muß titrimetrisch geprüft sein). Nach 5 min setzt man dem Gemisch 5 ml 3%ige Chloramin-T-Lösung und 1 ml 0,00535%ige Mangansulfatlösung zu, füllt bis zum Kolbenhals mit Wasser auf, schüttelt um und stellt das Kölbchen mit lose aufgesetztem Stopfen 45 min in ein lebhaft siedendes Wasserbad. Man kühlt unter fließendem Wasser ab, füllt zur Marke auf und mißt nach 1 Std die Extinktion in 1 cm-Küvetten bei 625 nm gegen Wasser. Neben der Testlösung bearbeitet man eine Reagentienblindprobe, die statt Serum 1 ml 1:1 verdünnte 10%ige Trichloressigsäure enthält. Der Reststickstoff-Gehalt in mg-% errechnet sich nach folgender Gleichung: $(e - e_0 - 0{,}020)/0{,}006$. Bei Werten über 70 mg-% empfiehlt es sich, nur 0,5 ml Serum zu verwenden. Der Nenner ändert sich dann auf 0,003. — *Veraschungsschwefelsäure.* 50 ml konz. Schwefelsäure mischt man mit 50 ml Wasser und setzt nach Erkalten 0,70 g Selendioxyd zu.

[1] Klin. Wschr. **38**, 874—876 (1960). Pharmazeut. wiss. Lab., Farbwerke Hoechst, Frankfurt/M.-Höchst. URSULA BAUMANN

Für die Papierchromatographie von Phosphatestern schlagen D. A. RAPPOPORT und P. T. CHEN[1] ein zweidimensionales Verfahren vor. Die Trennungen werden, und das ist der besondere Vorteil gegenüber anderen bisher bekannt gewordenen Verfahren, bei Zimmertemperatur durchgeführt. Als Laufmittel in der 1. Richtung (aufsteigend 15 Std) dient Äthylacetat-Essigsäure-Wasser (3:3:1), in der 2. Richtung (absteigend 22 Std) Äthylketon-Methylcellosolve-konz. Ammoniak (7:2:0,7:2,3). Das letzte Lösungsmittel wird wie folgt bereitet: Man mischt 3 Teile Methyläthylketon mit 2 Teilen Methylcellosolve und gibt diese Mischung durch eine trockengesaugte Säule mit Dowex 50-H^+. Zu 9 Teilen des Eluats gibt man 0,7 Teile konz. Ammoniak und 2,3 Teile Wasser. Nach der Trennung werden die Phosphate

nach C. S. Hanes und F. A. Isherwood[2] mit Molybdat-Sprühreagens identifiziert. Dazu muß das Chromatogramm vorher mit 10%iger Trichloressigsäure besprüht und 1—2 Std der Hydrolyse überlassen werden, damit die Phosphationen in Freiheit gesetzt werden können. Der Nachweis der Kohlenwasserstoffe geschieht mit einer 0,6%igen äthanolischen Lösung von p-Aminohippursäure, die 0,3% Trichloressigsäure enthält[3]. Die Chromatogramme werden nach dem Besprühen 2—3 min auf 150° C erhitzt und unter UV-Licht betrachtet. Für Trennungen von radioaktiv indizierten Estern (^{32}P) bringt man das trockene Chromatogramm auf einen Röntgenfilm und lokalisiert die Flecken autoradiographisch. Die Auswertung erfolgt dann an den ausgeschnittenen Flecken, die man auf Metall oder Pappe befestigt, mit einem Endfenster-G.M.-Zählrohr. — *Phosphatester aus Gewebeproben* müssen zunächst enteiweißt (Trichloressigsäure oder Perchlorsäure) und an Dowex 50-H^+ von Kationen befreit werden, bevor man die Analyse wie oben beschrieben durchführen kann.

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **38**, 156—157 (1960). Dep. Biochem., Baylor Univ. College Med., Houston, Tex. (USA). — [2] Nature (London) **164**, 1107 (1949). — [3] Sattler, L., u. F. W. Zerban: Analyt. Chemistry **24**, 1862 (1952); vgl. diese Z. **140**, 57 (1953). Margot Zimmermann

Die Harnstoffbestimmung bei Anwesenheit störender Stoffe (Erdalkalisalze, organische Verunreinigungen) untersucht J. Fuchs[1]. Die Störungen werden folgendermaßen eliminiert: 1. *Analyse in Gegenwart von „Härtebildnern"*. Man versetzt ein bekanntes Volumen des zu untersuchenden Wassers nach Zusatz von 2 Tr. Methylorange bis zum Farbumschlag mit 0,1 n Salzsäure und fügt dann noch 5 ml Säure zu. Man kocht auf und gibt etwa 5 ml 10%ige Bariumchloridlösung zu, filtriert durch Blaubandfilter und neutralisiert das klare Filtrat mit Bariumhydroxid. Eine etwa auftretende Trübung muß abfiltriert werden. Dann arbeitet man die Lösung nach der früher beschriebenen Methode[2] auf. — 2. *Entfernung von Eiweiß*. Man konzentriert die zu untersuchende Lösung nach Möglichkeit an und setzt so viel Kochsalz zu, daß eine etwa 25%ige Lösung entsteht. Man setzt tropfenweise so viel 0,1 n Salzsäure zu, bis alles Eiweiß ausgeschieden ist und verwendet das klare Filtrat zur Analyse. — 3. *Entfernung von Seifen*. Man gibt einen Überschuß von Bariumhydroxid zur Probelösung, filtriert, wäscht mit heißem Wasser nach und säuert das Filtrat mit 0,1 n Salzsäure an. — 4. Zur *Bestimmung des Harnstoffs im Harn* versetzt man 25 ml Harn mit 20 ml 0,1 n Sodalösung, kocht auf und filtriert den entstehenden Niederschlag ab. Man wäscht mit heißem Wasser nach, versetzt das Filtrat mit etwa 15 ml 0,1 n Salzsäure, erhitzt und fällt mit 5 ml heißer Bariumchloridlösung die Sulfate. Man saugt ab, fällt im Filtrat mit überschüssigem Bariumhydroxid die Phosphate und saugt ab. Das Filtrat füllt man mit ausgekochtem Wasser auf 250 ml auf und bestimmt in 25 ml den Harnstoff. — Kohlenhydrate (Stärke und Traubenzucker) stören die Bestimmung nicht wesentlich.

[1] Chemiker-Ztg. **84**, 423—426 (1960). — [2] Fuchs, J.: Chemiker-Ztg. **84**, 102 (1960); vgl. diese Z. **178**, 133 (1960). Ursula Baumann

Aminosäuren. Gemische aus Aminosäuren, die zu flüchtigen Aldehyden oxydiert werden können, können nach einer neuen gaschromatographischen Methode von A. Zlatkis, J. F. Oró und A. P. Kimball[1] direkt analysiert werden. Die Aminosäuren werden in einem Gang mit Ninhydrin zu Aldehyden oxydiert, chromatographisch getrennt, die Aldehyde über Ni-Katalysator in Methan und Wasser gespalten, getrocknet und das Methan mit Hilfe von Wärmeleitfähigkeitszellen bestimmt. — *Ausführung*. Die Apparatur ist schematisch in Abb. 1 wiedergegeben.

Die an Aminosäure etwa 0,28 m Probelösung wird mit gleichen Teilen wäßriger gesättigter Ninhydrinlösung gemischt und im Eisbad aufbewahrt. 15 μl werden auf die auf 140° C temperierte Säule A gebracht. Die Reaktions-Säule A (15×0,6 cm) enthält 30% Ninhydrin auf Firebrick C 22. Die Oxydationsprodukte, Aldehyde und CO_2, gehen durch die chromatographische Kolonne (3 m× 0,6 cm) mit 10% Äthylencarbonat-Propylencarbonat (1:1) auf mit Königswasser behandeltem Firebrick C 22 (30—60 mesh). Die Trennung wird bei 25° C durchgeführt. Die anschließende

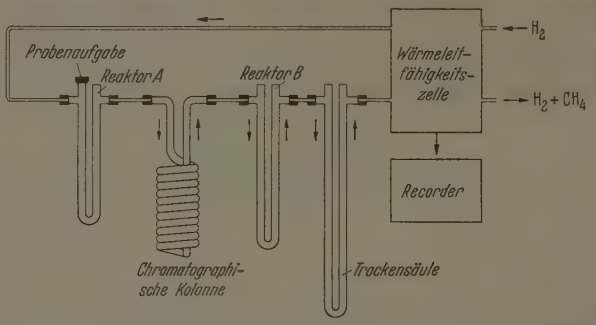


Abb. 1. Schema der Trennungsapparatur für Aminosäuren nach Zlatkis, Oró und Kimball

Crackung in Säule B wird bei 425° C vorgenommen. Die Säule B (30×0,6 cm) enthält einen Nickel-Kieselgel-Katalysator (30—60 mesh). Die Reaktionsgase werden in der Trockensäule (30×0,6 cm) über Molekularsieb (10—30 mesh) vom Wasser befreit und in die Meßzelle geleitet. Als Trägergas dient H_2 mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 ml/min. Die vollständige Trennung eines Gemisches mit 7 Komponenten kann so in weniger als 1 Std durchgeführt werden. 1 μg kann noch nachgewiesen werden. Die Genauigkeit beträgt 5%.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 162—164 (1960) Dep. Chem. Univ. Houston, Tex. (USA). Margot Zimmermann

Papierelektrophorese der Eiweißfraktionen des Serums. J. Masopust und J. Homolka[1] befassen sich mit den Ursachen der schwankenden Ergebnisse bei der Bestimmung der Eiweißfraktionen und stellen fest, daß die Fehler in der Anfärbung zu suchen sind. Um eine gute und gleichmäßige Anfärbung zu erzielen, müssen größere Eiweißmengen auf einer genügend großen Fläche ausgebreitet sein. 0,4 mg Serumeiweiß sollen mindestens 400 mm² einnehmen. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von alkoholischen Farbstofflösungen, da hierbei die Trocknungsbedingungen, der p_H-Wert und die Denaturierungsbedingungen keinen so großen Einfluß haben. Verff. haben alle bei der Anfärbung eine Rolle spielenden Faktoren wie Konzentration des Farbbades, Temperatur, p_H-Wert, Anfärbungszeit und Auswaschzeit eingehend überprüft und geben eine Arbeitsvorschrift bekannt, bei der die Unterschiede im Verhalten des Albumins und der Globuline minimal sind und so reproduzierbare Werte erhalten werden können. — *Ausführung.* Auf den Papierstreifen (Whatman Nr. 1, 4×36 cm), der mit Veronalpufferlösung getränkt worden ist (29,3 g Natriumdiäthylbarbiturat, 19,2 g Natriumacetat, 180 ml 0,1 n Salzsäure, 0,3 g $CaCl_2$ auf 4 l mit Wasser verdünnt) trägt man 0,01 ml Serum auf und trennt bei 135 V und 0,8—1,2 mA 16 Std. Die Trennstrecke ist 11 cm lang. Kurz vor Beendigung der Elektrophorese wird die Spannung 5 min auf 400 V erhöht und

umgepolt. Man trocknet 30 min bei 110° C und färbt die Streifen 20 min in einer 2%igen Bromphenolblaulösung in 96%igem Äthanol, die 100 ml Eisessig/l enthält, an und wäscht den Überschuß an Farbstoff 3mal 2 min in 2%iger Essigsäure (p_H 2,6) unter Schaukeln aus. Die getrockneten Streifen werden zerschnitten und die einzelnen Fraktionen 60 min in je 5 ml 0,01 n Natronlauge (Albumin in 20 ml) eluiert. Die blaue Lösung kann in 1 cm-Zellen bei 590 nm spektrophotometriert werden.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 464—470 (1960). Forsch.inst. Kindesentwicklung, Zentrallab. Polyklinik, Karls-Univ., Prag (ČSSR). MARGOT ZIMMERMANN

Über die Elutionstechnik bei der Papierelektrophorese von mit Nigrosin gefärbten Proteinfraktionen berichtet M. ORTEGA[1]. Menschliches Serum wird mit Veronalpufferlösung (Ionenstärke 0,05; p_H 8,6) auf Proteinkonzentrationen von 0—7% verdünnt und mit einer Mikropipette auf Schl. & Sch. 2043-Filterpapier aufgebracht. Vor der Anfärbung werden die Streifen bei 70° C getrocknet. Dann werden sie 6 min in einer 1%igen Nigrosinlösung in wäßriger 1%iger Essigsäure angefärbt, mit wäßriger 5%iger Essigsäurelösung gewaschen, an der Luft getrocknet und durch 24 Std Eintauchen in Paraffinöl transparent gemacht. Die densitometrischen Messungen werden in einem Beckman-Spektrophotometer bei 560 nm gegen Nigrosinlösung durchgeführt. Nur von 1—3,5% gilt das Beersche Gesetz. Dann werden dieselben Streifen zur Paraffinentfernung mit Toluol gewaschen und die ausgeschnittenen Farbstellen in 0,01 n Natronlauge eluiert. In $^1/_2$ Std ist die Extraktion vollständig. Die Lösungen werden nun spektrophotometriert. Die erhaltenen Werte stimmten bei den Modellversuchen gut mit den densitometrisch ermittelten überein. — Bei durch Elektrophorese getrennten Proteinfraktionen ist die Übereinstimmung nicht ganz so gut.

[1] An. Real. Acad. Farmac. **26**, 119—127 (1960). Ciŭdad Univ., Madrid (Spanien). IRMGARD PFITZER

Die papierelektrophoretische Trennung des α-Caseinkomplexes im sauren Milieu beschreiben J. H. GELLER, J. H. CUSTER und C. A. ZITTLE[1]. Die Substanz wird auf Schl. & Sch.-Papier 2043A (30,6×3,6 cm) aufgetragen und 5 Std bei 25° C mit 250 V und 8 Milliamp. (hier in einem Spinco-Gerät Modell R, Durrum-Typ) elektrophoresiert[2]. Als Puffer (p_H 2,6) verwendet man eine Lösung von 50 ml Milchsäure, 20 ml Propionsäure und 2 ml 12,5 n Natronlauge, mit Wasser zu 1 Liter aufgefüllt. Beim Anfärben zeigen sich zwei gut differenzierte Banden von Calcium-empfindlichem und Calcium-unempfindlichem Casein.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 369—371 (1960). Eastern Regional Res. Lab., Philadelphia, Pa. (USA). — [2] LEVITON, A.: Agric. Food Chem. **5**, Nr. 7, 532 (1957). URSULA BAUMANN

Polarographische Bestimmung des Mucoproteins MP-1. V. KALOUS[1] verwendet nach der papierelektrophoretischen Trennung von Muco-Protein MP-1 (Orosomucoid, α-1 saures Glykoprotein, α-1 niedermolekularer saurer Eiweißstoff) zu dessen Bestimmung im Eluat die Polarographie an der Tropfelektrode. — *Vorschrift.* Auf dem mit Standardacetatlösung (p_H 4,6, Ionenstärke 0,05) angefeuchteten 22×32 cm großen Papierbogen (Whatman Nr. 1) werden quer zur Längsrichtung je 0,050 ml Serum in zwei 8 cm langen Strichen aufgetragen, dazwischen eine weitere 1 cm lange Spur. In geschlossener Kammer wird horizontal 30 min nach Einsetzen des Bogens 5 Std mit 150 V in Acetatpufferlösung elektrolysiert, das Pherogramm an der Luft getrocknet, der mittlere Streifen ausgeschnitten, bei 110° C getrocknet und mit Bromphenolblaulösung gefärbt. Nach Feststellen

der Lage der Mucoproteinzone wird die Zone in ungefärbten Streifen ausgeschnitten, 30 min in 3 ml Kobaltlösung [0,001 m an $Co(NH_3)_6Cl_3$, 0,1 m an NH_4Cl, 1 m an NH_3] eluiert und die Lösung (ohne Papier) von −0,8 V an gegen die Quecksilberbodenelektrode polarographiert. Die Auswertung des gefärbten Streifens erfolgt photometrisch nach Tränken mit α-Bromnaphthalin, die Kontrolle am ungefärbten Streifen im Ultraviolett. Im Polarogramm wird die Höhe der katalytischen Stufe ausgewertet. Die Aufstellung einer Eichkurve mit Reinsubstanz wird wie folgt umgangen: An Lösungen mit bekannten Gehalten (80—240 mg/100 ml) an α-1 niedermolekularem Eiweißstoff nach SCHULTZE (Behringwerke) einerseits und an elektrophoretisch aus der Fraktion VI isoliertem Mucoprotein MP-1 andererseits werden Polarogramme mit einer Capillare mit regulierbarer Tropfzeit (1,5, 2 und 2,5 sec) aufgenommen, aus denen die Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Durchflußmenge an Quecksilber bestimmt wird. Aus diesen werden dann die Eichkurven für konstante Tropfzeit konstruiert (Höhe — mg/3 ml Lösung). Sie stimmen für verschiedene Präparate so gut überein, daß auch bei Analyse von nur 17 μg Eiweißstoff der maximale relative Unterschied der Stufenhöhen bei 9% liegt.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 878—884 (1960). Inst. physikal. Chem. Karlsuniversität, Prag (ČSSR). K. CRUSE

Die Isolierung der Glucose aus dem Blut als Kaliumgluconat beschreiben A. BLAIR und S. SEGAL[1]. Man setzt dem nach M. SOMOGYI[2] enteiweißten Blut, dessen Glucosegehalt zuvor nach der Glucoseoxydasemethode bestimmt worden ist, eine bekannte Menge Trägerglucose zu und dampft im Vakuum bei 40° C zur Trockne ein. Den Rückstand extrahiert man sorgsam 3mal mit je 10 ml 90%igem Methanol, und vereinigt die Extrakte in einem 40 ml Zentrifugenglas. Man zentrifugiert von den festen Bestandteilen ab und dampft die überstehende Lösung in einem anderen Zentrifugenglas bei 40° C unter Stickstoff zu einem Sirup ein. Diesem setzt man 0,2 ml Wasser, dann 1,2 ml absol. Methanol zu, rührt um und zentrifugiert erneut. Die überstehende Lösung pipettiert man in einen 25 ml-Meßkolben, setzt so viel Jod (in 4 ml absol. Methanol gelöst) zu, wie zur Oxydation notwendig ist (280 mg Jod/100 mg Glucose) und erwärmt auf dem Wasserbad auf 40° C. Dann gibt man tropfenweise unter ständigem Rühren 4%ige absol. methanolische Kalilauge zu (5,5 ml/100 mg Glucose), wobei ein zunächst gelblicher, dann weißer kristalliner Niederschlag entsteht. Man nimmt das Gefäß vom Wasserbad und läßt es 30—40 min bei Zimmertemperatur stehen. Man nutscht den Niederschlag ab, wäscht mit absol. Methanol, dann mit Aceton nach und läßt an der Luft trocknen. Man kristallisiert das Produkt um, indem man es zunächst in 1 ml Wasser löst, 30 ml heißes absol. Methanol zusetzt und dann tropfenweise Äther bis zur beginnenden Trübung. Man stellt das Gefäß 20—30 min in Eis, nutscht die Kristalle ab und trocknet sie mit Aceton.

[1] J. Lab. clin. Med. **55**, 959—964 (1960). Nat. Inst. Arthritis and Metabolic Deseases, Bethesda, Md. (USA). — [2] J. biol. Chemistry **160**, 69 (1945).

URSULA BAUMANN

Für die UV-spektrophotometrische Bestimmung von 2-Amino-2-desoxyglucose (I) und 2-Amino-2-desoxygalaktose (II) hat J. D. CIPERA[1] das von I. H. BATH[2] zur Ermittlung von Zuckern und Uronsäuren entwickelte Verfahren angewandt. — *Arbeitsweise.* Man mischt 1 ml der bis zu 200 μg I oder II enthaltenden wäßrigen Lösung mit 7 ml 96%iger Schwefelsäure, erhitzt die Mischung genau 10 min lang in einem siedenden Wasserbad und ermittelt von den abgekühlten Reaktionsansätzen die Extinktion. Nach der Gleichung $E^{1\%}_{1\,cm} = a\lambda \cdot 10^4/\text{Konzentration}$ I oder II in μg/ml lassen sich für die beiden Aminozucker die Extinktionskoeffizienten berechnen. Die Erhitzungszeit muß genau eingehalten werden, weil

mit deren Veränderung eine Verschiebung der Extinktionskoeffizienten bei den angegebenen Wellenlängen erfolgt. (Tabelle, UV-Absorptionskurven und Diagramme im Original.)

[1] Analyst **85**, 517—519 (1960). Animal Res. Inst., Dpt. Agric., Ottawa (Canada). — [2] Analyst **83**, 451 (1958); vgl. diese Z. **171**, 231 (1959/60). K. Söllner

Eine Mikromethode zur colorimetrischen Bestimmung von N-Acetylgruppen in sauren Mucopolysacchariden beschreiben J. Ludowieg und A. Dorfman[1]. Die Acetylgruppen werden abgespalten und das entstehende Methylacetat mit Hydroxylamin zu Acetylhydroxamsäure umgesetzt. Diese bildet mit Eisensalzen gefärbte Komplexe, deren Lösungen colorimetrisch gemessen werden können. — *Arbeitsweise.* Man bringt eine Menge der zu untersuchenden Substanz, die 1,0—10 μmol Acetyl enthalten soll, in ein 70×7 mm Pyrexglas, dunstet sie in einem Exsiccator über Calciumchlorid zur Trockne ein (Ölpumpe) und setzt dem Rückstand 0,5 ml 2 n methanolische Salzsäure zu (trockenen Chlorwasserstoff in absol. Methanol einleiten, einen aliquoten Teil mit Natronlauge titrieren und durch Verdünnen mit Methanol eine 2 m Lösung herstellen). Man kühlt kurz in einer Kältemischung (feste Kohlensäure und Methanol) ab und schmilzt das Röhrchen sofort am Gebläse zu. Man erhitzt es 4 Std im Wasserbad auf 100° C und öffnet die Spitze nach dem Abkühlen. Man läßt das Röhrchen vorsichtig auf den Boden von *A* (Abb. 1) gleiten, verschließt die Apparatur bei *A* mit einem Polythenstopfen, evakuiert sie (30 bis 40 mm Quecksilber) durch *C* und taucht *A* bis 10 mm unter den Ansatz *B* in ein Wasserbad von 35—45° C. *C* steht bis zur Höhe des Stutzens in einer Kältemischung (siehe oben). Wenn alles überdestilliert ist, füllt man 0,5 ml absol. Methanol in *A* ein und destilliert dieses ebenfalls über. (Gesamtdauer der Destillation 20 min).

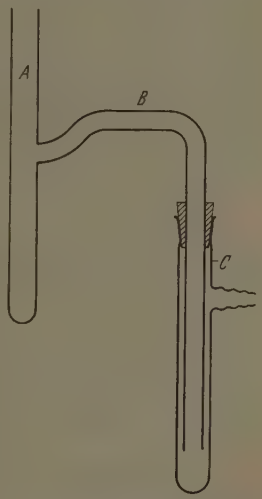


Abb. 1. Apparatur zur Acetylbestimmung nach Ludowieg und Dorfman

Man nimmt *C* von der Apparatur ab und stellt das Gefäß in ein Wasserbad von 20 bis 25° C. Nach 2 min setzt man 1,0 ml Wasser zu, dann 2,0 ml alkalische Hydroxylaminlösung (gleiche Teile einer 0,35 m Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid und 1,5 m Natronlauge kurz vor Gebrauch mischen), schüttelt um und läßt 10 min stehen. Dann gibt man 2 ml 0,75 m Perchlorsäure und 1,0 ml Eisenperchloratlösung (0,55—0,65 m Lösung von $Fe(ClO_4)_3 \cdot 6\,H_2O$ in 0,4 n Perchlorsäure) zu und liest die Extinktion der Lösung nach 5—10 min bei 520 nm ab. Die Werte werden einer Eichkurve entnommen.

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **38**, 212—218 (1960). La Rabida-Univ., and Dep. of Pediatrics, Univ., Chicago (USA). Ursula Baumann

Zur Bestimmung der Hyaluronsäure des Glaskörpers mit Benzalkoniumchlorid (Zephirol, Alkaldimethylbenzylammoniumchlorid) wird von N. Blumenkrantz[1] folgende *Arbeitsweise* angegeben: Nicht mit Formol behandelte Augen werden zum Gerinnen gebracht, der Glaskörper wird extrahiert und durch Glaswolle filtriert. Zu 0,1 ml des Filtrats gibt man 1,9 ml Pufferlösung (p_H 5,7; 0,2 m an

Essigsäure und Na-acetat, mit 0,15 m NaCl versetzt) und 0,2 ml Benzalkoniumchlorid. Nach dem Mischen wird 15 min gewartet und dann mit dem Hilger-Spektrophotometer bei 500 nm gemessen. Mit reiner Pufferlösung sowie mit 0,1 ml Glaskörperflüssigkeit, die der Einwirkung von Hyaluronidase 30 min lang bei 37° C ausgesetzt worden war, und mit reiner Hyaluronidase werden Blindversuche ausgeführt. Die Eichkurve wird von 8—500 μg/ml mit Standard-Hyaluronsäurelösung (1 μg/1 ml Puffer) aufgestellt. Es können noch 8 μg/ml nachgewiesen werden.

[1] Laboratorio (Granada) **29**, 527—528 (1960). Càtedra de Oftalmolìgia Fac. Med., Univ. Nac. de Tucumàn (Argentinien). IRMGARD PFITZER

Zur Bestimmung von 2,5-Dihydroxybenzoesäure (Gentisinsäure) empfiehlt M. NEPRAS[1] eine fluorimetrische Methode, welche auf der Messung der Fluorescenzintensität im UV-Licht nach vorangegangener saurer Hydrolyse und Extraktion mit Äther beruht. Bis zur Konzentration 80 μg in 1 ml verläuft die Eichkurve linear. Im Bereiche von 19—28° C ist die Fluorescenzintensität praktisch konstant. Die ganze Analyse dauert etwa 15 min und hat sich in der klinischen Praxis gut bewährt. — *Ausführung.* Serum oder Harn verdünnt man mit Wasser im Verhältnis 1:100 und gibt zu 2 ml der Verdünnung 2 ml 7 n Schwefelsäure und 10 ml Äther. Das Gemisch wird 1 min geschüttelt und dann zentrifugiert. Von der Ätherschicht pipettiert man 5 ml ab, dampft auf dem Wasserbade ab, löst den Trockenrückstand in 10 ml Wasser und bestimmt die Fluorescenz mit dem Pulfrich-Photometer mit Einrichtung zur Fluorimetrie unter Anwendung des Filters L_{420} und des Ausgleichsglases „D". Die Messung wird in einer runden Küvette durchgeführt. Zur Aufnahme der Eichkurve dient eine Lösung von 20 mg Gentisinsäure im Liter in Dosen von 0,5, 1,0, 2,0 . . . 10 ml, was den Gehalten von 10, 20, 40, . . . 200 μg Gentisinsäure in 1 ml Serum oder Harn (verdünnt 1:100) entspricht. Die Fluorescenzintensität wird gegen Wasser gemessen. Analog wird ein Blindversuch durchgeführt.

[1] Československ. Farmac. **9**, 346—347 (1960) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Zentrallabor. Inst. f. Volksgesundheit, Pardubice (ČSSR). Z. STEJSKAL

Papierchromatographie von Steroiden. P. KABASAKALIAN und A. BASCH[1] versuchen am *Pregnan* und seinen Derivaten den spezifischen Einfluß der verschiedenen Substituenten in verschiedenen Lösungsmittelsystemen auf den R_f-Wert [hier wird als rechnerische Größe der R_m-Wert $= \log (1/R_f - 1)$ verwendet] zu errechnen. Die berechneten Werte stimmen mit den experimentell ermittelten überein, sofern die Substituenten sich nicht gegenseitig beeinflussen.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 458—461 (1960). Chem. Res. and Development Div., Schering Corp., Bloomfield, N.J. (USA). URSULA BAUMANN

Über die Bestimmung von 3-β-Hydroxysterinen mit Anthron berichten G. V. VAHOUNY, R. M. MAYER, J. H. ROE und C. R. TREADWELL[1]. Es handelt sich um Modifikationen von Methoden, die auf der Pentasaccharidnatur von Digitonin beruhen, zuerst von T. V. FEICHTMEIR und J. BERGMANN[2] und zuletzt von W. W. WEBSTER jr., C. W. NICHOLS jr. und I. L. CHAIKOFF[3] angegeben, unter Verwendung einiger Vorschriften und Reagentien der Methode von W. M. SPERRY und M. WEBB[4]. Die wesentlichen Änderungen sind 1. ein Anthronreagens, das bei 25° C im Dunkeln seine chromogene Eigenschaft mindestens 4 Wochen behält: In eine abgekühlte Lösung von 660 ml konz. Schwefelsäure (D 1,86) in 340 ml Wasser gibt man 500 mg Anthron und erwärmt vorsichtig zur Lösung auf 50° C. Bei Vermeiden von Überhitzung bringt man 30 g Thioharnstoff bei 80° C unter Rühren in Lösung. 2. Die Beseitigung von überschüssigem freiem Digitonin, ohne das Digitonid zu beeinflussen: Man wäscht 2mal unter Zentrifugieren mit heißem Aceton-Wasser (1:1).

Ein weiterer Vorteil gegenüber anderen Methoden[4] ist der, daß die Niederschläge nicht wasserfrei zu sein brauchen (man arbeitet in nur einem Zentrifugenglas) und daß der Farbkomplex 24 Std beständig ist.

[1] Arch. Biochem. Biophysics **86**, 210—214 (1960). Dep. Biochem, George Washington Univ., School Med., Washington, D.C. (USA). — [2] Amer. J. clin. Pathol. **23**, 599 (1953); vgl. diese Z. **146**, 158 (1955). — [3] Arch. Biochem. Biophysics **82**, 195 (1959); vgl. diese Z. **175**, 237 (1960). — [4] J. biol. Chemistry **187**, 97 (1950).
E. Müller, Würzburg

Über die Bestimmung der α-Ketosteroide der Nebennierenrinde mittels Papierchromatographie berichtet G. W. Kittinger[1]. Es handelt sich um eine Modifikation bekannter Verfahren[2,3], die darin besteht, daß die Steroide zur Bestimmung nicht aus dem Papier eluiert, sondern nach Sichtbarmachen mit alkalischer Tetrazoliumblaulösung auf dem Papier densitometrisch bei 550 nm mit einer entsprechenden Apparatur in bekannter Weise bestimmt werden. Verf. hat das Verfahren durch Aufstellen der Eichkurven unter Ermittlung optimaler Bedingungen für *Hydrocortison*, *Cortison*, *Corticosteron* und *Aldosteron* ausgearbeitet und benutzt es zur Bestimmung dieser von *Rattennebennieren* in vitro ausgeschiedenen Steroide. Wahrscheinlich ist die Methode auch auf andere *biologische Substrate* anwendbar. Die genau beschriebenen Versuche sind mit Tabellen und Kurven belegt.

[1] J. Lab. clin. Med. **55**, 796—802 (1960). May Inst. Med. Res., Jewish Hosp., Cincinnati, Ohio (USA). — [2] Touchstone, J. C., u. C. Hsu: Analyt. Chemistry **27**, 1517 (1955); vgl. diese Z. **153**, 454 (1956). — [3] Hoffmann, H., u. H. Staudinger: Biochem. Z. **322**, 230 (1952).
E. Müller, Würzburg

Zur Bestimmung von Furfurol in Blut und Harn ist nach G. N. Nazirov und Ch. Ja. Vengerskaja[1] die Umsetzung mit Anilin und Essigsäure geeignet, die zu einer Rotfärbung der Lösung führt. Es ist möglich, mit Hilfe dieser Reaktion noch 0,5 μg Furfurol nachzuweisen: 0,5 ml Blut (aus der Armvene) werden zur Fällung der Eiweißkörper mit 5 ml einer 3,5%igen Metaphosphorsäurelösung versetzt, gut vermischt und nach 40—50 min in ein Nesslerglas filtriert. 2—3 mal wird mit kleinen Mengen Wasser nachgespült und das Volumen auf 7 ml gebracht. Dann versetzt man mit 0,5 ml der Reagenslösung, welche aus gleichen Volumina frisch destilliertem Anilin und 80%iger Essigsäure besteht. Nach 3—5 min vergleicht man die sich ausbildende Rotfärbung mit der einer Reihe von Vergleichslösungen, die gleichzeitig angesetzt und mit dem Reagens versetzt werden. Zur Bestimmung von Furfurol in Harn werden 10 ml mit 1 ml der Reagenslösung versetzt und die auftretende Rotfärbung wie beschrieben mit der von Vergleichslösungen verglichen.

[1] Lab. Delo **6**, Nr. 5, 35 (1960) [Russisch]. Usbekisches Forsch.-Inst. f. Sanitärwesen (UdSSR).
H. Wunderlich

Betrachtungen über nationale Standards und korrekte Hämoglobinbestimmung stellt E. Dannenberg[1] an. Er macht den Vorschlag, das Photometer mit einer standardisierten Cyanmethämoglobinlösung zu eichen und gleichzeitig für die alkalische Oxyhämoglobinmethode mit hämolysiertem Blut sowohl mit Carbonatlösung wie auch mit dem Cyan-Ferrocyan-Bicarbonatreagens. Außerdem bespricht Verf. noch weitere Vorschläge zur Standardisierung der Hämoglobinbestimmung.

[1] Ärztl. Lab. **6**, 179—180 (1960). Hosp. Mixto, Santiago del Estro (Argentinien).
E. Müller, Würzburg

Über die Bestimmung von Hämoglobin mit der Hämatinmethode berichtet W. F. Diller[1]. Beim Ablesen der Werte im Hämometer entstehen Fehler, wenn die Leuchtdichte des Arbeitsplatzes nicht zwischen 200 und 100 Apostilb liegt. Beim

Unter- wie Überschreiten dieser Leuchtdichte resultieren Fehler bis 7%. Verf. gibt eine einfache, mit einer Tageslichtbirne ausgestattete Vorrichtung an, die im verdunkelten Raum eine Ablesung bei richtiger Leuchtdichte ermöglicht. Da der optimale Ablesewert nach 5 min erreicht ist, sich die Zeit bei Routineuntersuchungen aber nicht immer einhalten läßt, ist es besser, nach 30—120 min abzulesen und den zu hohen Wert durch Multiplikation mit dem Faktor 0,93 zu korrigieren. Alle diese Fehlerquellen lassen sich vermeiden, wenn man die Cyanhämoglobinmethode[2] benutzt.

[1] Röntgen- u. Lab.-Prax. **13**, L 127—L 129 (1960). Innere Abtg., Stadtkrankenhaus Rüsselsheim (Main). — [2] Betke, K., u. W. Savelsberg: Biochem. Z. **320**, 431 (1950). — Kleinhauer, E., u. K. Betke: Ärztl. Laborat. **3**, 200 (1957); vgl. diese Z. **163**, 314 (1958). E. Müller, Würzburg

Bestimmung von Methämoglobin. T. Leahy und R. Smith[1] modifizieren die Evelyn-Malloy-Methode[2] zur Methämoglobin-Bestimmung derart, daß die Fehlerbreite von 10 auf 3% sinkt. — *Ausführung.* Die Reagentien werden wie in [2] beschrieben verwendet. Zur Messung dient ein Coleman-Spektrophotometer Modell 6 A. Man füllt vier 12×125 mm-Küvetten (*A*, *B*, *C*, *D*) mit 10, 9,7, 7 und 7 ml 0,017 m Phosphatpuffer. Zu *B* gibt man 0,3 ml Oxalatblut und mißt nach 5 min die Extinktion bei 635 nm gegen *A* als Nullwert. Der abgelesene Wert ist D_1. Dann gibt man zu *A* und *B* 2 Tr. neutralisierte Natriumcyanidlösung und liest nach 2 min die Extinktion erneut ab (D_2). Man setzt beiden Proben 0,1 ml 10%ige Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung zu und überführt je 1 ml von *A* und *B* in Küvette *C* bzw. *D*. Man mißt die Extinktion in *D* bei 540 nm gegen *C* als Nullwert (D_3). Die Prozente Methämoglobin errechnen sich dann nach der Formel $(D_1 - D_2)\, K/D_3$. *K* wird folgendermaßen bestimmt: Man setzt zwei Küvetten (*A* und *B*) an, wie oben beschrieben und gibt das Blut zu *B*. Dann setzt man Hexacyanoferrat(III) zu und mißt nach 5 min die Extinktion gegen *A* als Nullwert (D_4). Man gibt zu beiden Proben 2 Tr. Natriumcyanid und liest nach einigen Minuten die Extinktion wieder ab (D_5). Die Hämoglobinkonzentration der Probe wird nach Drabkin[3] bestimmt und die Konstante nach folgender Formel errechnet:

$$K = \frac{g\ Hb/100\ \text{ml Blut}}{D_4 - D_5} \cdot 100\,.$$

[1] Clin. Chemistry **6**, 148—152 (1960). Chem. Dep., USAREUR Med. Lab., New York (USA). — [2] Evelyn, K. A., u. H. T. Malloy: J. biol. Chemistry **126**, 655 (1938); vgl. dazu H. Holzer u. Mitarb., vgl. diese Z. **161**, 156 (1958). — [3] Drabkin, D. L.: Amer. J. Med. Sci. **152**, 110 (1948); **217**, 710 (1949). Ursula Baumann

Über den Nachweis des begleitenden Proteins X_1 im Hämoglobin des Neugeborenen berichten Y. Derrien, G. Laurent und M. Borgomano[1]. Im Hämoglobin aus Nabelschnurblut läßt sich nach Chromatographie an Amberlite IRC-50 ein Eiweißkörper nachweisen, der auf Grund seiner Alkaliresistenz, seines papierelektrophoretischen Verhaltens und seiner Gipfellage bei der Elution obiger Chromatographie als X_1 identifiziert werden konnte. Dieser Eiweißkörper, der das Hämoglobin Erwachsener begleitet[2], ist beim Neugeborenen in bedeutend geringerer Menge vorhanden.

[1] C. R. Soc. Biol. **153**, 792—795 (1959). Fac. Méd. Pharmac., Marseille (Frankreich). — [2] Laurent, G., M. Borgomano u. Y. Derrien: C. R. Soc. Biol. **152**, 976 (1958). E. Müller, Würzburg

Zum Nachweis von Gallenpigmenten in Harn hat I. A. Sidorenko[1] zwei in der Literatur beschriebene Methoden [2,3] einer kritischen Prüfung unterzogen. Hierbei erwies sich das Verfahren von Berdieva[2] (Grünfärbung nach Zugabe einer

10%igen wäßrigen Lösung von Chloramin) als ungeeignet, das Verfahren von Adžigitov[3] dagegen ergab befriedigende Ergebnisse: 10 ml Urin werden mit 1 bis 2 Tr. einer 0,25%igen wäßrigen Lösung von Methylenblau geschüttelt. Bei Anwesenheit von Gallenpigmenten tritt eine Grünfärbung ein.

[1] Lab. Delo **6**, Nr. 3, 30—31 (1960) [Russisch]. Krankenhaus d. Bezirks Ternopol (UdSSR). — [2] Berdieva, C. I.: Med. rabotnik vom 23. 1. 59. — [3] Adžigitov, F. I.: Zeitschr. Feldscher u. Akuscherka **1958**, Nr. 11. H. Wunderlich

Eine Technik zur Eichung von Methoden zur Serumbilirubinbestimmung beschreiben G. Schellong und U. Wende[1]. Das Wesentliche dabei ist die Herstellung einer stabilen Eichlösung, deren Bilirubingehalt über viele Stunden konstant bleibt. Man gibt zu diesem Zweck 13,9 ml Serum (von einer gesunden, nüchternen Person) mit 2,0 ml einer frisch bereiteten 80 mg-%igen Bilirubinlösung zusammen und neutralisiert mit 0,1 ml 4 n Essigsäure. Man schüttelt um und wartet die CO_2-Entwicklung ab. Mit dieser Lösung nimmt man die Eichkurve nach der Arbeitsvorschrift der verwendeten Bestimmungsmethode[2] auf. — *Bilirubinlösung.* Man löst 40 mg Bilirubin in einem 50 ml-Meßkolben in etwa 35 ml 0,1 m Sodalösung unter vorsichtigem Umschwenken und füllt mit Sodalösung zur Marke auf.

[1] Klin. Wschr. **38**, 703—707 (1960). Univ.-Kinderklinik, Münster (Westfalen). — [2] Jendrassik, L., u. R. A. Cleghorn: Biochem. Z. **289**, 1 (1936). — Jendrassik, L., u. P. Gróf: Biochem. Z. **297**, 81 (1938). — Schellong, G.: Mschr. Kinderheilkunde **108**, 128 (1960). — Schellong, G., u. U. Wende: Arch. Kinderheilkunde **162**, 126 (1960); vgl. diese Z. **110**, 382 (1937); **118**, 458 (1939/40).
Ursula Baumann

Die geeignetsten Methoden zur routinemäßigen Harnporphyrinbestimmung stellt H. Holland[1] zusammen. *Zur Differenzierung* der Porphyrine und ihrer Methylester kommen papierchromatographische Methoden zur Anwendung[2–4]. *Zur quantitativen Bestimmung* entfernt man etwa im Harn enthaltene fluorescierende Stoffe mit Bleiacetat, extrahiert die Gesamtporphyrine mit methanolischer Salzsäure und mißt die Extinktion bei 380, 405 und 430 nm. Die Extinktion der Koproporphyrine wird ebenfalls bestimmt und bei der Berechnung des Uroporphyringehaltes berücksichtigt[5]. Für die *Porphobilinogenbestimmung* ist die Methode von Schwartz und Mitarb.[6] (Umwandlung des Porphobilinogens mit Jodlösung zu Porphyrin) oder die von Vahlquist[7], die auf der Farbreaktion mit Ehrlichs Reagens beruht, geeignet.

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **100**, 1096—1098 (1960). Katharinenhospital-Apotheke, Stuttgart. — [2] Stich, W.: Klin. Wschr. **37**, 681 (1959). — [3] Kehl, R., u. W. Stich: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **289**, 6 (1951); **290**, 151 (1952); vgl. diese Z. **137**, 445 (1952/53); **142**, 125 (1954). — [4] Falk, J. E., u. A. Benson: Biochemic. J. **55**, 101 (1953). — [5] Sveinson, S. L., C. Rimington u. H. D. Barnes: Scand. J. chim. Lab. Invest. **1**, 2 (1949). — [6] Schwartz, S., L. Zieve u. C. J. Watson: J. Lab. clin. Med. **37**, 343 (1951). — [7] Vahlquist, B.: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **259**, 213 (1939).
Ursula Baumann

Über die Spezifität der Schiffschen Fuchsinreaktion nach Perjodsäureoxydation zum Nachweis von Sialinsäure bei der Papierelektrophorese der Orosomucoide berichten J. Montreuil und G. Biserte[1]. In eingehenden Untersuchungen stellen Verff. fest, daß die Sialinsäure der Orosomucoide in praktisch gleichem Ausmaß durch 1stündige Behandlung mit 0,01 n Schwefelsäure bei 100° C wie durch die Sialinidasen aus Clostridium perfringens bzw. Vibro cholerae hydrolysiert wird. Nach der Hydrolyse kommt es zu einer erheblichen Intensitätsminderung der in

Frage stehenden Farbreaktion. Die Versuche mit dem dialysablen und nicht dialysablen Anteil sind ausführlich beschrieben; ihre mit Tabellen und Abbildungen belegten Ergebnisse werden unter Berücksichtigung einschlägiger Literatur (54 Zitate) besprochen.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **41**, 959—973 (1959). Fac. Méd. Pharmac., Lille (Frankreich). E. MÜLLER, Würzburg

Über die papierelektrophoretische Bestimmung von 5-Hydroxytryptophan, 5-Hydroxytryptamin und 5-Hydroxyindolessigsäure berichten A. CARCASONA, F. UNTERHARNSCHEIDT, J. CERVOS-NAVERRO und W. GELLER[1]. Bei p_H 5,05, 7,00 und 8,6 unterwerfen Verff. die 3 Indolderivate der Elektrophorese bei 3,5 V/cm, 1 Milliamp. und 10° C. Nach Anfärben mit p-Dimethylaminobenzaldehyd (1:4 in n-Butanol) machen sie die Streifen transparent, werten bei Filter FE/54 mit dem Extinktionsschreiber aus und tragen die planimetrierten Quadratmillimeter gegen Mikrogramm (5—35) auf. Diese linearen Standardkurven und die in einer Tabelle zusammengefaßten Laufzeiten und -strecken, Pufferlösungen und Farbtöne teilen Verff. mit.

[1] Klin. Wschr. **38**, 457—460 (1960). Inst. f. Neuropathologie d. Univ. u. Rhein. Hirnforschungsinst. Bonn, und Rhein. Landes-Heil- u. Pflegeanstalt, Bonn. E. MÜLLER, Würzburg

Über die Bestimmung von Chlortetracyclin in Geweben berichten T. TOMIYAMA, A. TSUDA und Y. YONE[1]. Sie geben Verbesserungen sowohl der Filterpapier-Plattenmethode als auch der Cylinder-Plattenmethode zur Auswertung des Fischkonservierungsmittels an. Bei dem ersten Verfahren bestehen die Modifikationen in der Hauptsache in Folgendem: Der in die Petri-Schalen gegossene Nähragar ist unter Verwendung von 3 g Monokaliumdihydrogenphosphat/l auf p_H 5,6—5,7 eingestellt. Als Testorganismus benutzt man den etwa 2,8mal empfindlicheren B. cereus Nr. 213 (statt Nr. 5). Das Gewebehomogenat extrahiert man am besten mit einem Gemisch aus 40 Teilen 0,1 m Kaliumcitratlösung von p_H 5,2 und aus 60 Teilen Aceton und tränkt damit Filterpapierscheibchen von 0,6 cm ∅, die man nach Trocknen auf die Agarplatte legt, um dann die Wachstumshemmzone zu messen. Die Empfindlichkeit und Genauigkeit der Methode sind durch die Modifikationen gesteigert. Die Durchführung ist in allen Einzelheiten beschrieben. Beim zweiten, dem Cylinderverfahren, ist die Empfindlichkeit im wesentlichen dadurch gesteigert, daß man als Extraktionsmittel eine Mischung aus 35 Teilen 0,1 m Citratpufferlösung von p_H 5,2, 35 Teilen Aceton und 30 Teilen Wasser benutzt. Es gelingt der Nachweis von 0,002 μg Chlortetracyclin/ml. Das nach eingehenden Untersuchungen ermittelte optimale Verfahren ist genau angegeben.

[1] Food Res. **25**, 97—106 u. 106—112 (1960). Dep. Fisheries, Fac. Agric., Kyushu Univ., Fukuoka (Japan). E. MÜLLER, Würzburg

Für die colorimetrische Bestimmung von Antipyrin in Plasma wendet T. NAMBARA[1] eine Abänderung des von F. FEIGL, C. C. NETO und E. SILVA[2] ausgearbeiteten Verfahrens an, die auf der Tatsache beruht, daß die Nitrosoverbindung des Antipyrins in essigsaurer Lösung mit 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-1-sulfosäure ein blauviolett gefärbtes Kondensationsprodukt mit einer maximalen Lichtabsorption bei 565 nm bildet. Man findet im Plasma nur 91,2 ± 1,5% wieder; die erhaltenen Resultate müssen also beim Vergleich mit aus reinen Antipyrinlösungen erstellten Standardkurven um den entsprechenden Betrag erhöht werden.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **80**, 460—464 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Pharmac. Inst., Med. School, Univ. Hokkaido (Japan). — [2] Analyt. Chemistry **27**, 1319 (1955); vgl. diese Z. **153**, 230 (1956). K. SÖLLNER